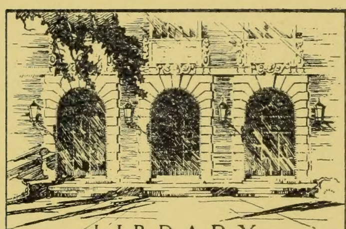


BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: P. JACOBSON.

DREISSIGSTER JAHRGANG.

BAND II.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1897.

Sitzung vom 24. Mai 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende heisst Hrn. Prof. W. Nernst aus Göttingen, der, einer Aufforderung des Vorstandes folgend, für den heutigen Abend einen zusammenfassenden Vortrag übernommen hat, willkommen und begrüsst die auswärtigen Mitglieder HHrn. Prof. G. Magnanini aus Modena und Dr. H. Reisenegger aus Höchst a. M.

Der stellvertretende Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 17. Mai d. J.

Zu ausserordentlichen Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Jusélius, E. W., Helsingfors;
Steinbrenk, Dr. A., Frankfurt a. M.;
Brauchbar, Dr. M., Witkowitz;
Huntington, Dr. H., New York.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Pohl, Prof. Dr. Julius, Leihamtsgasse 11, Prag II (durch G. Goldschmidt und A. Kirpal);
Nefgens, Dr. A., Assistent, Schieffer, H., Chem. Inst., Bonn (durch Fr. Heusler und A. Partheil);
Karlowa, H., Kaiserstr. 4, Heidelberg (durch K. Auwers und L. Gattermann);
Kuylenstjerna, Dr. K. G., Floragatan 10, Stockholm (durch A. Hantzsch und J. Tafel);
Schmidt, W. F., Universitäts-Laboratorium, Heidelberg (durch H. Goldschmidt und L. Gattermann);
Franz, G., Französischestr. 1, Berlin W. (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
Dimroth, Dr. Otto, Luisenstr. 42a,
Meisenheimer, Jacob, Gräter, Adolf, Schleber, Johannes, Arcisstr. 1,
München (durch J. Thiele und W. Koenigs);
Stiegel, Reinhold, Lampestr. 1, Leipzig (durch J. Stobbe und H. Derlon);

Lüttgen, G., Rüngsdorferstr., Godesberg Clarke, Thomas, Weiher 1, Poppelsdorf-Bonn		(durch R. Anschütz und Th. Curtius);
Thyssen, Coblenzerstr. 58, Bourcart, E., Venusbergerweg 43, Jansen, J., Am Weiher 3,	Bonn	
Walker, Percy H., Königgrätzerstrasse 64^IV, Gillet, Paul, Georgenstr. 34—36,	Berlin (durch C. Harries und W. Traube);	

Haga, Dr. Tamemasa, Kantstr. 24^III, Charlottenburg (durch C. Harries und H. Pauly);

Redlich, Berthold, Strasse 16a No. 1, Charlottenburg (durch Th. Posner und R. Stelzner).

Hr. W. Nernst hält darauf seinen Vortrag:

Ueber die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen,

für welchen die Versammlung dem Vortragenden mit lautem Beifall dankt.

Der Vorsitzende übernimmt es, diesen Dank für den lehrreichen Vortrag, durch welchen Hr. Nernst ein anschauliches Bild von der neuen Entwickelung des behandelten Gebietes entwarf, in Worte zu kleiden. Seit den Tagen der Entdeckungen von Volta und Davy ist den elektrolytischen Erscheinungen das allgemeine Interesse kaum jemals in so hohem Grade zugewandt gewesen, wie in unserer Zeit, in welcher industrielle und wissenschaftliche Kreise mit gleicher Spannung den Fortschritten der elektrochemischen Forschung folgen. Die chemische Welt insbesondere erhofft, dass diese Arbeitsrichtung einen Lichtstrahl auf das grosse Räthsel der chemischen Verwandtschaft werfen wird. Wenn ein College, der so hervorragenden Antheil an den neueren Errungenschaften der Elektrochemie hat, durch zusammenfassende Darstellung den Ueberblick über ihren heutigen Stand erleichtert, so werden die Chemiker, für welche die aufmerksame Verfolgung und das Verständniss der physikalisch-chemischen Arbeiten nicht immer leicht ist, ihm hierfür besonders dankbar sein.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

870. Löb, Walther, Grundzüge der Elektrochemie. Leipzig 1897.
871. Hütte, Verein von Studirenden der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin: Adressenverzeichniss und Jahresbericht. 51. Vereinsjahr 1896/97. (Berlin).
872. Krafft, Fr., Organische Chemie. 2. Aufl. Leipzig, Wien 1897.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 17. Mai 1897.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van't Hoff, G. Kraemer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus, sowie der General-Secretär Herr P. Jacobson.

Auszug aus No. 28. Der Vorstand nimmt Kenntniss davon, dass der zeitige Stand des Abonnements auf das Chemische Centralblatt von Seiten der Mitglieder der Gesellschaft der durch die vorläufige Umfrage provisorisch ermittelten Zahl (rund 1400) genau entspricht. Er beschliesst demgemäss, für das zweite Halbjahr 1897 den Abonnementspreis in der für das erste Halbjahr festgesetzten Höhe zu belassen.

Den im zweiten Halbjahr als Abonnenten hinzutretenden Mitgliedern soll auf ihren Wunsch auch der erste Band des Jahrgangs 1897, soweit der Vorrath reicht, zum Preise von M. 12.50 (bezw. mit Aufschlag von M. 1.50 ausserhalb des deutsch-österreichischen Postverbandes oder mit Abzug von M. 2.50 für lebenslängliche Mitglieder) verabfolgt werden.

29. Vom Beginn des Jahrgangs 1898 ab soll den Mitgliedern, welche auf das Centralblatt abonniren, freigestellt werden, den Abonnements-Betrag je nach Wunsch entweder für das ganze Kalenderjahr oder für jedes Halbjahr besonders einzuzahlen.

31. Der Vorstand hebt die zur Zeit für den Verkauf älterer Jahrgänge der »Berichte« an Mitglieder geltenden Sätze auf und setzt bis auf Weiteres folgende Sätze fest:

für den Jahrgang	1879:	10 M.	
» » »	1880:	30 »	
» » »	1881:	10 »	
für die Jahrgänge	1884—1886:	zusammen	40 M.
		einzeln	15 »
» » »	1887—1896:	zusammen	120 »
		einzeln	20 »

Der Preis der beiden Generalregister bleibt bis auf Weiteres derselbe.

36. Der Vorstand beschliesst, dass in Zukunft als Beginn der Gesellschafts-Sitzungen die Zeit: »8 Uhr präc.« auf dem Umschlag der »Berichte« anzugeben ist.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

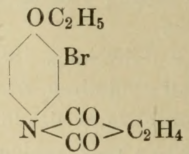
Mittheilungen.

211. A. Piutti: Ueber ein *o*-Brom-*p*-äthoxyphenylsuccinimid (Bromopyrantin.)

(Eingegangen am 7. Mai.)

Die vor Kurzem erschienene Arbeit von O. Hodurek, über die Constitution eines Bromphenacetins (diese Berichte 30, 477) veranlasst mich, einige wenige Beobachtungen mitzutheilen, welche ich seit mehr als einem Jahr über eine analoge Bromverbindung, das Brom-äthoxyphenylsuccinimid gemacht habe in der Absicht zu sehen, wie sich die pharmakologische Wirkung des Pyrantins durch den Eintritt des Broms modificirte.

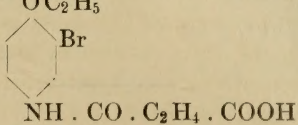
Dies Halogen reagirt schon bei Wasserbadtemperatur auf das in Eisessig gelöste *p*-Aethoxyphenylsuccinimid unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Bildung eines Bromkörpers, welchem eine analoge Constitution wie der von der Fabrik vorm. Hoffmann & Schoetensack in Gernsheim a. Rh. dargestellten Bromverbindung des Phenacetins zukommt, d. h.



.

Die Stellung des Broms wurde durch Zersetzung der alkoholischen Lösung dieses Bromderivats durch Salzsäure und Abscheidung des Chlorhydrats des *o*-Bromphenetidins bestimmt. Aus dem Chlorhydrat, vermittelst der berechneten Menge Natriumcarbonat, wurde die freie Base erhalten, welche bei freiwilliger Verdunstung ihrer ätherischen Lösung in grossen gelblichen Krystallen ausschoss, die bei $47.2^0 - 47.5^0$ schmelzen und, vom Prof. E. Scacchi gemessen, identisch gefunden wurden mit denjenigen, welche das durch Zinnchlorür aus *o*-Brom-*p*-nitrophenetol (Schmp. 98^0) dargestellte *o*-Bromphenetidin liefert.

Vor dem Erscheinen der Arbeit Hodurek's war die Bestimmung nothwendig, weil Staedel (Ann. d. Chem. **217**, 69) das *o*-Brom-*p*-phenetidin als ein braunes, nicht analysirbares Oel beschrieben hatte. Es wurden dann, zum Vergleich und zu Thierversuchen, einige Salze und Derivate dargestellt, darunter auch die *o*-Brom-*p*-äthoxyphenylsuccinaminsäure, (Schmp. $148 - 150^0$)



,

welche leicht durch Lösen des *o*-Brom-*p*-äthoxyphenylsuccinimids in Alkali und Fällen mit Salzsäure erhalten werden kann.

Ich gebe nun im Folgenden die Darstellungen und die Analyse der erhaltenen Verbindungen.

Darstellung des *o*-Brom-*p*-äthoxyphenylsuccinimids.

$$\begin{matrix} {}^{1}\ H_5C_2O \\ {}^{2}\ \quad Br \end{matrix} > C_6H_3 . \overset{4}{N} < \begin{matrix} CO . CH_2 \\ \vdots \\ CO . CH_2 \end{matrix}.$$

Zu gleichen Theilen von Imid und Eisessig (10 g), werden 0.75 Th. Brom (2.5 ccm) hinzugefügt; die Mischung erwärmt sich, und das Imid geht in Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad findet eine starke Bromwasserstoffentwickelung statt, welche nach etwa $^3/_4$ Stunden aufhört. Beim Giessen der Masse in warmes Wasser fällt ein schweres, bald krystallinisch werdendes Oel aus, und beim Erkalten scheiden sich noch Krystalle derselben Substanz aus. Die auf ein Filter gebrachten Krystalle wiegen nach dem Trocknen 13.5 g (Theorie 13.6 g). Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, stellen sie dünne gelbe Nadeln dar, welche nach mehreren Krystallisationen farblos werden und bei 150—151° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Chloroform, Essigsäure, wenig dagegen in Wasser und in Aether.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}BrNO_3$.

	Procente:	C 48.32,	H 4.03,	N 4.69,	Br 26.84.
Gef.	»	» 48.51,	» 4.16,	» 4.48,	» 27.06.

Mol.-Gew. Ber. 298.
Gef. 300.

Das *o*-Brom-*p*-äthoxyphenylsuccinimid geht beim Erwärmen am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure und einer zur Lösung nöthigen Menge Alkohol in Bernsteinsäure und

o-Brom-*p*-phenetidinchlorhydrat

über. Dieses scheidet sich aus der Lösung in Form glänzender Blättchen aus, welche sich unter Violetfärbung bei 256°—257° zersetzeu. Dieses Chlorhydrat kann auch direct aus dem Reactionsproduct des Broms und des Pyrantins erhalten werden, wenn man gleich mit Alkohol und Salzsäure so lange kocht, bis beim Erkalten die Masse krystallinisch erstarrt. Sie wird mit der Pumpe abfiltrirt und mit wenig conc. Salzsäure gewaschen und dann im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet. Die Ausbeute ist theoretisch. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt erhält man das Salz in Form von langen, glänzenden, platten Nadeln, welche leicht rosa gefärbt sind; seine verdünnten, besonders die warmen Lösungen sind aber durch Dissociation gefärbt. Man kann das Salz farblos in langen Nadeln oder Blättchen erhalten, wenn man es aus den wässrigen Lösungen durch conc. Salzsäure fällt, in welcher es wenig löslich ist. Mit Eisenchlorid und

mit Chlorwasserstoff giebt es die violette Indophenolreaction; mit Kaliumchromat oder Bichromat, wie auch mit Ferricyankalium entstehen wenig lösliche und gut krystallisirte Salze, welche durch einen Ueberschuss der Reagenz leicht oxydirbar sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}BrNO . HCl$.

	Procente:	C 38.01,	H 4.35,	Cl 14.05,		N 5.54.
Gef.	»	» 37.42,	» 4.46,	» 13.81,	14.00,	» 5.32.

o-Brom-*p*-phenetidin $C_6H_3 \begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ Br & (2) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$

50 g des vorigen Chlorhydrats, in wenig Wasser gelöst, werden mit der berechneten Menge calcinirter Soda behandelt (8 g); es scheidet sich ein schweres, braunes Oel ab, welches mit lauwarmem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet, krystallinisch erstarrt. Unter 25 mm Druck destillirt, geht es bei ca. 200° als ein farbloses, bewegliches, stark lichtbrechendes Oel über, welches mit einem Glasstab berührt, sich in eine krystallinische weisse Masse umwandelt, welche aber am Licht und mit der Zeit braun wird. Die Base ist in Aether sehr leicht löslich, und durch freiwillige Verdunstung der Lösung im Dunkeln erhält man sie in grossen, wenig gefärbten Tafeln, welche bei 47.2—47.5° (Hodurek 46°) schmelzen und von Prof. E. Scacchi krystallographisch studirt worden sind. Die von ihm erzielten Resultate sind die folgenden:

»System Rhombisch.« a : b : c = 0.7425 : 1 : 0.8433.

	Berechnet	Gefunden
am	20° 22′	20° 21′
bm	—	69° 38′
bd	—	74° 18′
be	49° 52′	50° 08′
de	24° 26′	24° 23′
dm	84° 36′	84° 31′
xem	77° 02′	77° 10′
dm′	95° 24′	95° 19′
dd′	31° 24′	31° 28 ½′

Die Krystalle sind kurze glatte Prismen von weiss-gelber, manchmal bräunlicher Farbe und wenig durchsichtig. Die Flächen m sind die einzigen, welche ein scharfes Bild geben. Die Spaltbarkeit nach B ist vollkommen, unvollständig nach C (001), welche in keinem Krystalle beobachtet worden ist. Optische Axenebene parallel (001), spitze Mittellinie senkrecht auf A (001).

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}NOBr$.

	Procente	C 44.44,	H 4.62,	Br 37.03.
Gef.	»	» 44.78,	» 4.77,	» 37.28.

Von dieser Base wurden das Bromhydrat, das Sulfat, das Oxalat und das Succinylderivat, welches wie das ursprüngliche Derivat bei 150—151° schmolz, dargestellt. Das Phtalsäurederivat

$$\frac{H_5C_2O}{Br}\!>\!C_6H_3 \,.\, N\!<\!\frac{CO}{CO}\!>\!C_6H_4$$

wurde durch Erhitzen bis auf 200° des Bromophenetidins mit der äquimolekularen Menge Phtalsäureanhydrid erhalten. Es krystallisirt aus Essigsäure in bei 195—196° schmelzenden farblosen Nadeln, und kann auch direct durch Einwirkung des Broms in der Wärme auf das *p*-Aethoxyphenylphtalimid (Schmp. 204°) (Castellaneta, Orosi, Agosto 1893) erhalten werden.

Da, wie oben gesagt, ein Vergleich des von mir erhaltenen Bromphenetidins mit jenem von Staedel nicht möglich war, weil es von diesem Forscher als eine nicht analysirbare Flüssigkeit beschrieben wird, und da die Abhandlung von Hodurek noch nicht erschienen war, welcher die Constitution durch Ueberführung mittels salpetriger Säure in *o*-Bromphenetol (Sdp. 222°—226°) und des letzteren in *o*-Bromphenol (Sdp. 195[6]) bestimmt hat, so habe ich das *o*-Brom-*p*-phenetidin aus dem *o*-Brom-*p*-nitrophenetol $C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 & 1 \\ Br & 2 \\ NO_2 & 4 \end{cases}$ dargestellt. Die Bromirung des *p*-Nitrophenetols, welches mir freundlichst von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. zur Verfügung gestellt wurde, gelingt sehr leicht, wenn der Nitrokörper mit 2 Mol. Brom auf dem Wasserbad erhitzt wird, bis die Bromwasserstoffentwickelung aufhört. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol erhält man es in Form von langen gruppirten, stark brechenden und bei 98° schmelzenden Prismen.

24 g (1 Mol.) dieses *o*-Brom-*p*-Nitrophenetols werden während zwei Stunden am Rückflusskühler mit 35 g (6 Mol.) in 500 ccm 30-procentiger Salzsäure gelöstem Zinnchlorür gekocht und der nach dem Erkalten abgeschiedene, reichliche, krystallinische Niederschlag des Zinndoppelsalzes des *o*-Brom-*p*-phenetidins mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten und concentrirten Flüssigkeit erhält man durch conc. Salzsäure das Chlorhydrat des *o*-Brom-*p*-phenetidins in Form von weissen Nadeln, welche mit Natriumcarbonat behandelt, die freie Base $C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ Br & (2) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$ liefern. Die letztere besitzt denselben Schmelzpunkt, dieselbe Krystallform und die nämlichen Reactionen, wie die aus *o*-Brom-*p*-äthoxyphenylsuccinimid dargestellte Base. Ferner gab sie, mit Bernsteinsäure geschmolzen, das bei 150—151° schmelzende Succinylderivat, und mit Phtalsäureanhydrid die Substanz vom Schmp. 195—196°.

o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure,

$$C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ Br & (2). \\ NH.CO.C_2H_4.COOH & (4) \end{cases}$$

Das o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid ist in wässrig-alkoholischer Kalilauge löslich. Die Lösung giebt mit Salzsäure einen öligen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, erhält man weisse, bei 149—150° schmelzende Nadeln, welche sowohl in Wasser (in der Hitze werden sie von ihm z. Th. zersetzt) wie auch in Chloroform und Aether wenig löslich sind.

Titrirung: Ber. für $C_{12}H_{13}NNaBrO_4$.

Procente: NaOH 12.65.

Gef. » » 12.44.

Das Silbersalz wird aus der mit Natron neutralisirten Lösung mit der berechneten Menge Silbernitrat erhalten. Es stellt einen krystallinischen voluminösen Niederschlag dar, welcher gewaschen und getrocknet folgendes Resultat liefert.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NBrO_4Ag$.

Procente: Ag 25.43.

Gef. » » 25.36.

Hr. Dr. C. Gioffredi, Assistent an der hiesigen Universität, ist mit der physiologischen Untersuchung der oben beschriebenen Derivate beschäftigt. Er hat mir vorläufig Folgendes mitgetheilt: Das Chlorhydrat des o-Brom-p-phenetidins hat gegenüber dem Phenacetin und dem Pyrantin ein höheres toxisches Vermögen. Es ruft bei Thieren eine starke Temperaturerniedrigung, Parese und dann eine progressive allgemeine Lähmung hervor. Die Thiere sterben mit schwerem Collaps in Folge der Lähmung der Lunge und des Herzens. Es wirkt energisch auf Blut, indem es das Oxyhämoglobin in Metahämoglobin umwandelt.

Das o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid (Brompyrantin), auch in grösserer Menge innerlich gegeben, ruft keine bemerkenswerthen Functionsstörungen hervor, wahrscheinlich in Folge seiner Unlöslichkeit.

Hr. Dr. Gioffredi studirt auch das Natriumsalz der o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure (lösliches Brompyrantin) und wird später darüber mittheilen.

Napoli, R. Università, April 1897.

212. Hugo Erdmann: Ueber eine einfache Methode zur quantitativen Analyse mit Hülfe des Telephons.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Seit den Veröffentlichungen von Kohlrausch und seinen Mitarbeitern[1]) ist die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens feuchter Leiter zu einer so ausserordentlich schnell und bequem ausführbaren Operation geworden, dass es nahe liegt, diese Methode für die analytische Chemie zu verwerthen. In der That sind bereits hier und da Gehaltsbestimmungen wässriger Lösungen nach diesem Verfahren ausgeführt worden: so ermittelten Kohlrausch und Rose[2]) die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts und anderer sehr schwer löslicher Salze durch Widerstandsmessung; so gewann Beckmann[3]), als er Milch, Wein und Bier nach neueren physikalischen Methoden untersuchte, auch durch die elektrische Leitfähigkeit Anhaltspunkte für die Beurtheilung dieser Flüssigkeiten.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass in der reinen chemischen Analyse die Messung des Leitvermögens mit Vortheil zur quantitativen Bestimmung sehr ähnlicher Elemente nebeneinander verwendet werden kann und eine willkommene Ergänzung der bisherigen analytischen Methoden gerade für diejenigen Fälle darbietet, welche bei der Gewichtsanalyse mit Recht zu den schwierigsten gezählt werden.

Das reiche Material, welches bei der Untersuchung ausserordentlich verdünnter Lösungen in neuerer Zeit zu Tage gefördert worden ist, kommt hier nicht in Betracht; für analytische Zwecke muss man mit gut leitenden, concentrirteren Lösungen arbeiten, wenn die Genauigkeit der Bestimmungen nicht leiden soll. Für solche mässig concentrirten Lösungen gilt, wenn man nur Elektrolyte von sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften mit einander vergleicht, mit grosser Annäherung das vielbestrittene Bouty'sche »Gesetz der Aequivalente«[4]). So fand Kohlrausch[5]) z. B. bei normalen Lösungen der

[1]) Kohlrausch und Nippoldt, Poggendorff's Annalen 1869, **138**, 280, 370; Kohlrausch und Grotrian, daselbst 1875, **154**, 1, 215; Kohlrausch, daselbst 1876, **159**, 233; Wiedemann's Annalen 1879, **6**, 1, 145; 1885, **26**, 161.

[2]) Kohlrausch und Rose, Wiedemann's Annalen 1893, **50**, 127.

[3]) Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forensische Chemie und Pharmakognosie 1895, 367.

[4]) Kohlrausch und Grotrian, Göttinger Nachrichten 1874, 417; R. Lenz, Ueber den galvanischen Widerstand verdünnter Lösungen von Verbindungen des Kaliums, Natriums, Ammoniums und des Wasserstoffes, Memoires de l'académie Imperiale des sciences de St. Petersbourg, 1879, No. 3, Seite 51; Bouty, Annales de chimie et de physique 1884, (6), **3**, 12; vergl. auch Kohlrausch, Wiedemann's Annalen 1885, **26**, 216 ff.

[5]) Wiedemann's Annalen 1879, **6**, 148.

Halogenverbindungen des Kaliums für das Leitvermögen *k* bei einer Temperatur von 18° folgende Zahlen[1]):

Chlorkalium	911	Chlorammonium	904
Bromkalium	960		
Jodkalium	976	Jodammonium	973

Dem Ammonium schliesst sich das Rubidium auf das Engste an[2]). Normalrubidiumsalzlösungen übertreffen nach meinen Beobachtungen die entsprechenden Normalkaliumsalzlösungen an Leitfähigkeit nur sehr unbedeutend[3]).

Vergleicht man nun nicht Normallösungen, sondern Lösungen von gleichem Procentgehalt, so zeigen sich natürlich bei ähnlichen Salzen um so grössere Differenzen in der Leitfähigkeit, je grösser die Unterschiede in den Molekulargewichten sind. Die Widerstände werden dann annähernd[4]) proportional den Molekulargewichten: so fand Bouty[5]), dass die Widerstände 5-procentiger Lösungen von Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium sich verhalten wie 1.00 : 1.47 : 2.13. Kohlrausch[6]) fand in naher Uebereinstimmung mit diesen Zahlen 1.00 : 1.48 : 2.03, während das Verhältniss der Molekulargewichte KCl : KBr : KJ gleich 1.00 : 1.60 : 2.23 ist.

Auf Grund dieser grossen Differenzen in der Leitfähigkeit lässt sich in Bromkalium oder in Jodkalium beigemengtes Chlorkalium quantitativ bestimmen; ebenso lässt sich in einer Mischung von Rubidiumsulfat mit Kaliumsulfat der Procentgehalt an Kaliumsalz nach diesem Prinzip ermitteln. In allen diesen Fällen ergaben meine Versuche, dass der Zuwachs der Leitfähigkeit proportional dem Gehalt an Kaliumsalz war. Dieses regelmässige Verhalten der untersuchten Salzlösungen macht die Rechnung zu einer ausserordentlich einfachen.

Wollte man für die hier in Rede stehenden analytischen Zwecke die sämmtlichen bei physikalischen Messungen üblichen Correcturen einführen, so wäre die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens sehr in Frage gestellt. Denn ganz abgesehen von der rechnerischen Unbequemlichkeit, die derartige Correcturen mit sich bringen, birgt

[1]) Die Zahlen sind alle mit 10^8 multiplicirt.

[2]) Erdmann und Köthner, über einige Doppelsalze des Rubidiums, Liebig's Annalen 1896, **294**, 71 und 78.

[3]) Vergl. auch die freilich mit verdünnteren Lösungen erhaltenen Werthe bei H. Erdmann, Archiv f. Pharmacie 1895, **232**, 29 und bei Boltwood, Zeitschr. physikal. Chemie 1897, **22**, 132.

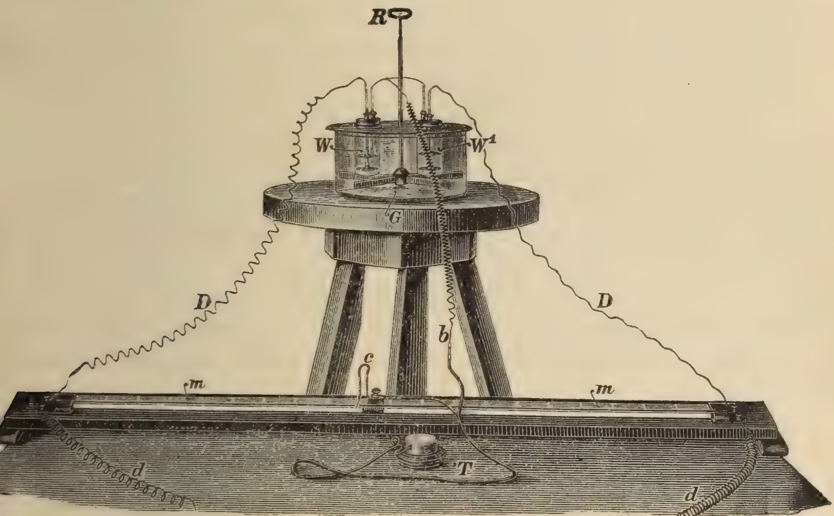
[4]) Schon deswegen nie genau, weil die Lösung des schwereren Salzes ja viel weniger Moleküle Salz auf die gleiche Anzahl Wassermoleküle enthält und daher entsprechend stärker dissociirt.

[5]) Compt. rend. 1884, **98**, 140, 362.

[6]) Wiedemann's Annalen 1885, **26**, 219.

namentlich die sehr starke Veränderlichkeit der Leitfähigkeit mit der Temperatur eine erhebliche Fehlerquelle in sich, sobald man solche difficilen Bestimmungen nach absolutem Maass in die Hände des nur im Nebenamt physikalisch thätigen Analytikers legen wollte.

Zum Glück lassen sich aber hier durch einen ganz einfachen Kunstgriff alle Correcturen eliminiren, da es sich nicht um absolute Messungen, sondern nur um Differenzbestimmungen handelt. Ich übergehe die angestellten orientirenden Versuche und beschreibe sofort diejenige Form des Apparates, welche sich mir als die zweckmässigste erwiesen hat. (Siehe Figur.)



Die Drähte d d führen den inducirten Strom eines kleinen, des Geräusches wegen zweckmässig im Nebenraum aufgestellten Inductionsapparates von 4 cm Rollenlänge zur Wheatstone'schen Brücke. Der Inductionsapparat wird durch ein ebenfalls im Nebenraum aufgestelltes, auf der Figur nicht sichtbares Bunsen- oder Grove-Element unter Einschaltung von 0.6—0.7 Ohm Widerstand gespeist. Der Messdraht m ist 1 m lang und genau calibrirt. Die Drähte DD führen einen Zweigstrom durch die beiden Arrhenius'schen Widerstandsgefässe W und W', cylindrische Glasgefässe von 9 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, in denen mit Platinmohr überzogene Platinscheiben in etwa 2 cm Abstand als Elektroden dienen[1]). Zwischen W und W' zweigt der Brückendraht b ab, welcher den Messdraht m mittels des verschiebbaren Contactes c berührt. In den Brückendraht b ist das

[1]) Vergl. W. Ostwald; Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen (Leipzig 1893), S. 269.

Bell'sche Telephon T eingeschaltet, welches anspricht, sobald Wechselstrom durch b fliesst.

Das Beobachtungszimmer muss möglichst gegen Temperaturveränderungen geschützt sein. Die empfindlichsten Theile des Apparates, die beiden Widerstandsgefässe W und W', werden dadurch auf ganz gleichmässiger Temperatur gehalten, dass man sie in ein bis zum Rande mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Glasgefäss G einsenkt, welches mit einem Rührer R und (zur Vermeidung von Verdunstungskälte) mit einem Pappdeckel versehen ist.

Zur Analyse verwende ich 1-procentige Lösungen der Salze oder Salzgemische. Diese Lösungen werden am Besten in Messkolben von Jenaer Gerätheglas hergestellt und in Gefässen von gleichem Material abgemessen und aufbewahrt. Die Gefässe müssen vor dem Gebrauch mit destillirtem Wasser ausgekocht werden. Allenfalls kann man auch ordinäres Glas anwenden, wenn man es vorher gut mit strömendem Wasserdampf reinigt [1]). Das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser besonders durch einen Kühler mit Zinnrohr zu destilliren, ist nicht nothwendig. Wenn man das destillirte Wasser nur immer aus derselben, schon längere Zeit im Gebrauch befindlichen Vorrathsflasche entnimmt, so veranlasst die Leitfähigkeit eines solchen Wassers nur eine kleine konstante Abweichung, die bei diesen Differenzbestimmungen auf das Resultat gar keinen Einfluss hat.

Die sonstigen Einzelheiten meines Verfahrens ergeben sich aus nachstehenden Belegen.

I. Chlorkalium neben Bromkalium.

10.00 g chemisch reines Chlorkalium werden in reinem destillirten Wasser von Zimmertemperatur zum Liter gelöst. Mit dieser 1-procentigen Lösung spült man die Gefässe W und W' sowie die darin befindlichen Platinelektroden ab, füllt in W und W' je 50 ccm davon ein, schliesst den Stromkreis und stellt den Contact c auf Tonminimum ein. Wenn man die Lösungen nicht durch unvorsichtiges Anfassen der Gefässe mit den Fingern zu stark erwärmt hat, ist die Einstellung nach wenigen Minuten constant und wiederholte Ablesungen differiren bei einiger Uebung nicht mehr, als höchstens um 0.2 mm. Man nimmt das Mittel aus 2—3 Ablesungen.

Indem man nun das mit Chlorkaliumlösung gefüllte Gefäss W ganz unverändert lässt, entleert man das Gefäss W' und beschickt es mit 50 ccm einer einprocentigen Bromkaliumlösung, nachdem man

[1]) Die Unterlassung dieser Vorsicht würde freilich zu grossen Irrthümern führen. Schon Kohlrausch (Wiedemann's Annalen 1885, **26**, 175 Anmerkung 2) machte die seitdem oft wiederholte Beobachtung, dass die Löslichkeit des Glases bei Leitfähigkeitsbestimmungen sehr störend werden kann.

vorher Elektroden und Gefäss mit derselben Lösung abgespült hat. Nachdem auch der dieser Bromkaliumlösung entsprechende Punkt am Messdraht bestimmt und auf der Skala abgelesen ist, kann man sofort eine ganze Serie von Gehaltsbestimmungen mit beliebigen Mischungen von Chlorkalium und Bromkalium folgen lassen.

Aus jeder Probe von unbekanntem Gehalt braucht man zu diesem Zwecke nur eine genau einprocentige Lösung herzustellen, 50 ccm davon in das vorher mit derselben Lösung ausgespülte Gefäss W′ zu füllen[1]) und auf Tonminimum einzustellen. Der Gehalt an Bromkalium ergiebt sich dann leicht aus folgender Rechnung.

A sei die auf der von links nach rechts calibrirten Skala von 1000 mm Länge gemachte Ablesung in Millimetern, w und w_1 seien die Widerstände in den Gefässen W und W′. Dann ergiebt sich das Verhältniss v dieser Widerstände aus der Gleichung

$$v = \frac{w}{w_1} = \frac{A}{1000 - A}.$$

Mit steigendem Bromkaliumgehalt des Gemisches nimmt v ab, und zwar ist die Abnahme genau proportional dem Procentgehalt.

Für die Beleganalysen wurden, um Mischlösungen von genau bekanntem Gehalt herzustellen, von den einprocentigen Lösungen von reinem Chlorkalium und Bromkalium mit der Pipette abgemessene Mengen zusammengebracht.

KCl : KBr	A	v	KBr Berechnet	KBr Gefunden
100 : 0	651.02	1.86518	0.00 pCt.	—
99 : 1	650.60	1.86180	1.00 »	0.53 pCt.
1 : 1	606.96	1.54472	50.00 »	50.31 »
2 : 3	597.32	1.48324	60.00 »	59.96 »
1 : 9	563.27	1.28962	90.00 »	90.38 »
0 : 100	551.24	1.22820	100.00 »	—

II. Chlorkalium neben Jodkalium.

In ganz der nämlichen Weise wird Jodkalium neben Chlorkalium bestimmt: indem man den Widerstand der einprocentigen Lösung des zu prüfenden Gemisches in dem Gefäss W′ mit dem Widerstand von Standardlösungen reinen Jodkaliums und Chlorkaliums vergleicht, die je 10.00 g dieser Salze im Liter enthalten. Als constanter Widerstand in dem Gefäss W diente auch hier Chlorkaliumlösung.

[1]) Natürlich immer ohne an dem mit Chlorkalium gefüllten Widerstandsgefäss W etwas zu ändern.

KCl : KJ	A	v	KJ berechnet	KJ gefunden
100 : 0	651.02	1.86518	0.00 pCt.	—
99.5 : 0.5	650.55	1.86140	0.50 »	0.39 pCt.
1 : 1	579.18	1.37608	50.00 »	50.17 »
2 : 3	561.91	1.28255	60.00 »	59.74 »
1 : 9	496.09	0.98446	90.00 »	90.31 »
0 : 100	470.93	0.89015	100.00 »	—

In Folge der grossen Unterschiede im Leitvermögen zwischen Chlorkalium- und Jodkalium-Lösungen fallen hier, wie man sieht, die Resultate selbst bei sehr kleinen Jodkaliumgehalten der Mischung noch genauer aus, als beim Bromkalium. Ein Fehler von 0.2 Theilstrichen bei der Einstellung und Ablesung entspricht bei Bromkalium einer Abweichung von 0.19 pCt., macht aber bei Jodkalium nur 0.12 pCt. aus. Die angeführten Zahlen beweisen zur Genüge, dass auch hier die Abnahme von v dem Gehalt an dem schweren Salz genau proportional ist.

III. Kaliumsulfat neben Rubidiumsulfat.

Kohlrausch und Grotrian haben darauf aufmerksam gemacht, dass das Chlorkalium hinsichtlich seines Leitvermögens eine Ausnahmestellung einnimmt; sie fanden es besonders merkwürdig, »dass man in diesem Salze einen Körper besitzt, welcher mit Wasser gemischt fast genau in dem Maasse leitet als Theilchen von ihm im Querschnitt enthalten sind, während das Wasser sich indifferent verhält«[1]).

Es war daher wohl denkbar, dass nur speciell bei chlorkaliumhaltigen Lösungen, wie den unter I und II untersuchten, Δv proportional dem Chlorkaliumgehalt ist, andere Salze sich dagegen abweichend verhalten. Soweit meine bisherigen Untersuchungen reichen, gilt aber diese einfache Proportionalität allgemein für Mischungen zweier beliebiger Salze, wenn diese einander nur chemisch sehr ähnlich sind.

Durch eine grosse Anzahl von Bestimmungen, die Herr Dr. Paul Köthner auf meine Veranlassung schon vor $1\frac{1}{2}$ Jahren ausführte, ist diese Proportionalität für Gemische von Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat in einprocentigen Lösungen nachgewiesen worden[2]). Die ersten Versuchsreihen sollen hier nicht im Einzelnen wiedergegeben werden, weil, trotz im Allgemeinen guter Uebereinstimmung, einzelne Zahlen um 1—2 pCt. von den theoretischen abwichen. Die Ursache für diese Unsicherheit unserer älteren Versuche lag darin, dass wir damals als Vergleichswiderstand w noch einen Metallwider-

[1]) Poggendorff's Annalen 1875, **154**, 232.

[2]) Paul Köthner: Ueber Rubidium, Inauguraldissertation Halle 1896. Seite 18—23.

stand statt des Gefässes W benutzten. Aus diesem Grunde waren wir ausserordentlich abhängig von Temperaturschwankungen. Erst als wir besondere Vorkehrungen trafen, um die Temperatur von W' ganz konstant zu erhalten (t = 15 Grad), erhielten wir bei Vergleichswiderständen von 30 und von 40 Ohm regelmässig gute Zahlen:

$K_2SO_4 : Rb_2SO_4$	A I. bei 30 Ω	A II. bei 40 Ω	Rb_2SO_4 berechnet pCt.	Rb_2SO_4 gefunden I.	Rb_2SO_4 gefunden II.
100 : 0	537.70	607.85	0.00	—	—
3 : 1	518.26	589.37	25.00	25.20	24.86
3 : 2	506.20	577.26	40.00	39.98	39.93
1 : 1	497.66	568.72	50.00	49.78	50.09
1 : 3	474.60	546.26	75.00	74.94	74.84
1 : 9	459.06	531.68	90.00	90.05	89.74
0 : 100	449.30	520.96	100.00	—	—

Bezüglich der Cautelen, welche diese Bestimmungen mit dem Metallwiderstand erforderten, verweise ich auf die schon oben angeführte Dissertation (Seite 22), da diese besonderen Vorsichtsmaassregeln durch die Einführung des feuchten Leiters W als Vergleichswiderstand (siehe Figur) überflüssig geworden sind. Der Widerstand des Metalls wächst mit steigender Temperatur, der Widerstand des feuchten Leiters W' nimmt mit steigender Temperatur ab; deswegen verursachte bei der früheren Anordnung jede kleine Temperaturschwankung zwei sich summirende Fehler. Der feuchte Leiter W, den ich auf eine mündliche Anregung des Hrn. Professor Ostwald in Leipzig in unseren Apparat einführte, ist nun deswegen von so grossem Vortheil, weil dieser Vergleichungswiderstand von der Temperatur in ganz der nämlichen Weise abhängig ist wie w_1, so dass die Ablesungen sofort für Normaltemperatur corrigirt erscheinen.

Wer sich etwas näher mit dem Rubidium beschäftigt, wird sofort ersehen, dass die neue Bestimmungsmethode für dieses Metall grosse Vorzüge vor den bisher zu Gebote stehenden hat. Das Kalium ist ja ein ständiger Begleiter des Rubidiums und die quantitative Scheidung beider Metalle bekanntlich ein ungelöstes Problem[1]). So ist man denn ohnehin auf indirecte Bestimmungen angewiesen. Die Berechnung aus dem Chlorgehalt eines Chlorkalium-Chlorrubidium-Gemisches leidet aber, wie ich schon anderer Stelle bewiesen habe[2]), an erheblicher Unsicherheit, die durch die grosse Flüchtigkeit des Chlorrubidiums noch vermehrt wird.

Die Sulfate sind die bequemste Form, in der man die Metalle der Kaliumgruppe zur Wägung bringt. An eine solche Wägung kann

[1]) Vgl. H. Erdmann und P. Köthner: Ueber einige Doppelsalze des Rubidiums, Ann. d. Chem. 1897, **294**, 71.

[2]) Arch. f. Pharm. 1894, **232**, 8.

sich sofort die in wenigen Minuten ausführbare Bestimmung des Leitvermögens anschliessen, nachdem man das x cg wiegende Gemisch der Sulfate in x ccm Wasser gelöst hat. Schliesslich hat man sich noch durch einen Blick in das Spectroskop von der Abwesenheit des seltenen Cäsiums zu überzeugen, wenn dieses nicht schon vorher abgeschieden wurde.

Reines Rubidiumsulfat für analytische Zwecke stelle ich durch Lösen von Rubidiummetall in verdünnter Schwefelsäure dar; mit solchem Material sind auch die oben mitgetheilten Zahlen gewonnen. Rubidiumsalze ex metallo sind absolut chemisch und spectralanalytisch rein, wenn man das Metall nach der kürzlich gegebenen, sehr bequemen Vorschrift[1]) durch Destillation kalifreien Aetzrubidiums mit Magnesiumfeile darstellt.

IV. Bromkalium neben Jodkalium.

KBr : KJ	A	v	KJ berechnet	KJ gefunden
100 : 0	551.24	1.22820	0.00 pCt.	—
99 : 1	550.60	1.22500	1.00 »	0.95 pCt.
1 : 1	514.50	1.06000	50.00 »	49.75 »
2 : 3	506.40	1.02560	60.00 »	59.94 »
1 : 9	480.59	0.92528	90.00 »	89.60 »
0 : 100	470.93	0.89015	100.00 »	—

Ein Fehler von 0.2 Theilstrichen bei der Einstellung und Ablesung entspricht hier einer Abweichung von 0.17 pCt. im Gehalt an Jodkalium.

Die Telephonanalyse dürfte, abgesehen von den hier gegebenen Beispielen, auch noch in vielen anderen Fällen mit Vortheil anwendbar sein, wo es sich darum handelt, eine grössere Anzahl von Bestimmungen in kurzer Zeit zu erledigen. Für die Controlle einer im Fabrikbetriebe laufenden Lauge kann Messdraht und Telephon natürlich im Zimmer des Betriebsleiters aufgestellt werden. Die nöthigen Apparate kann jeder geschickte Mechaniker in kurzer Zeit anfertigen; mir hat sie Hr. Wesselhöft (Halle a. S., Jägerplatz 10) geliefert.

Zur Ausarbeitung vorstehender Methode standen mir die Hülfsmittel des hiesigen physikalischen Instituts zur Verfügung, für deren bereitwillige Ueberlassung ich dem Director des Instituts Hrn. Professor E. Dorn zu herzlichem Dank verpflichtet bin.

Halle a. S., 8. Mai 1897.

---

[1]) Ann. d. Chem. 1897, 294, 36.

213. St. v. Kostanecki: Ueber das 3'4'-Dioxybenzalindandion.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Wie Kesselkaul und ich gezeigt haben[1]), entsteht durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Chlorgallacetophenon, $C_6H_2(OH)_3 . CO . CH_2Cl$, das Benzalanhydroglycogallol (3.4-Dioxybenzalcumaranon), $C_6H_2(OH)_2 < {}^{O}_{CO} > C : CH . C_6H_5$.

Der Beweis für diese Auffassung wurde dadurch geführt, dass derselbe Körper durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Anhydroglycogallol sich bildet:

$$C_6H_2(OH)_2 < {}^{O}_{CO} > CH_2 + OHC . C_6H_5 = C_6H_2(OH)_2 < {}^{O}_{CO} > C : CH . C_6H_5 + H_2O,$$

und zwar unter genau denselben Bedingungen, wie sie gewöhnlich bei der Darstellung von ungesättigten Ketonen aus Aldehyden und Ketonen eingehalten werden. Ausserdem haben wir an zahlreichen Beispielen gezeigt, wie sehr dieser Farbstoff den bekannten ungesättigten Oxyketonen[2]) ähnelt.

Auf die Wichtigkeit dieser Verbindung für die Theorie der Farbstoffe habe ich bereits hingewiesen, es sei heute nur noch erwähnt, dass das 3.4-Dioxybenzalcumaranon auch wegen seiner Nüance ein Interesse verdient. Bis vor Kurzem bestand nämlich eine scharfe Grenze zwischen den beizenziehenden Oxyketonen und Oxychinonen. Die Oxyketone (resp. die Oxyxanthone und Oxyflavone) färbten alle die Thonerdebeize gelb an, während die beizenziehenden Oxychinone — selbst die einfachsten — nie ein reines Gelb, sondern meistens ein Roth auf der Thonerdebeize erzeugten. In dem 3.4-Dioxybenzalcumaranon haben wir nun das erste Oxyketon, welches die Thonerdebeize nicht gelb, sondern orange anfärbt und somit zusammen mit den von mir kürzlich beschriebenen ungesättigten Oxyketonen (die ebenfalls andere Farbenreactionen, als die bis dahin bekannten Oxyketone zeigen) eine Brücke zwischen den Oxyketonen und den Oxychinonfarbstoffen bildet.

Die Auffindung von orangefärbenden Oxyketonen machte es nun erwünscht, nach ähnlichen Farbstoffen zu suchen, die, ohne die chinoïde Structur zu besitzen, dennoch in der Nüance den Oxychinonen ähneln würden. Dass solche Farbstoffe existiren müssen, zeigt der Indigo, der in seiner Structur keine vollkommene Analogie

[1]) Diese Berichte 29, 1886.

[2]) Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233; Kostanecki und Schneider, ebenda 29, 1891.

mit den chinoïden Farbstoffen zeigt[1]) und doch wie die Chinonimidfarbstoffe blau gefärbt ist.

Zu rothen, ungesättigten Oxyketonen konnte man nun möglicherweise auf Grund folgender Erwägung gelangen.

Analog dem Chromogen des eingangs besprochenen Farbstoffs, dem bisher noch nicht dargestellten Benzalcumaranon,

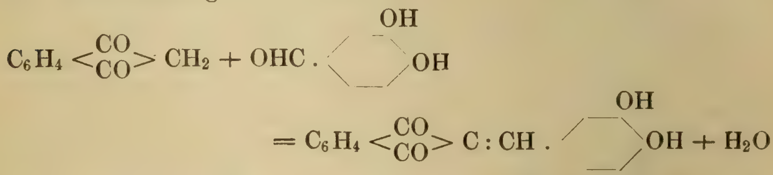
$$C_6H_4 <^{O}_{CO}> C : CH . C_6H_5,$$

ist das von W. Wislicenus und Kötzle[2]) dargestellte Benzalindandion (Benzaldiketohydrinden), $C_6H_4 <^{CO}_{CO}> C : CH . C_6H_5$, constituirt. Die letztere Verbindung enthält ein Chromophor (CO) mehr, als das Benzalcumaranon, was jedenfalls für die Nüance der von ihm derivirenden Farbstoffe, die man wegen ihres Zusammenhangs mit den Indogeniden[3]) und den Oxindogeniden als Carbindogenide bezeichnen kann, von Bedeutung sein muss.

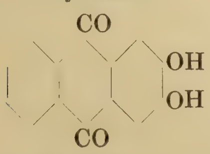
Um einen beizenziehenden Abkömmling des Benzalindandions zu erhalten, wurde Protocatechualdehyd mit dem Indandion,

$$C_6H_4 <^{CO}_{CO}> CH_2,$$

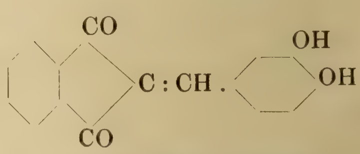
gepaart. Die Condensation erfolgt hier ebenso leicht, wie Wislicenus und Kötzle bei der Paarung des Benzaldehyds mit dem Indandion zu Benzalindandion angegeben haben. Der erhaltene, nach der Gleichung:



entstandene Farbstoff, das 3',4'-Dioxybenzalindandion, verdient Beachtung, sowohl wegen der Analogie mit den Indogeniden und Oxindogeniden als auch wegen derjenigen mit dem Alizarin oder vielmehr mit dem Hystazarin:



Hystazarin



3'.4'-Dioxybenzalcumaranon.

---

[1]) Kostanecki und Kesselkaul, l. c.

[2]) Ann. d. Chem. 252, 72.

[3]) Baeyer, diese Berichte 16, 2197. Kesselkaul und Kostanecki, l. c.; Friedländer und Brüll, diese Berichte 30, 297.

3'.4'-Dioxybenzalindandion, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C : \overset{1'}{CH} . C_6H_3(\overset{3'4'}{OH})_2$.

Zur Gewinnung dieser schon vor einiger Zeit dargestellten Verbindung[1]) werden molekulare Gewichtsmengen von Protocatechualdehyd und Indandion auf 110—120° im Oelbade erhitzt. Beim Eintritt der Reaction entweicht Wasser, und bald erstarrt der Inhalt des Kölbchens zu einer festen, gelbgefärbten Masse. Die Schmelze wird nun in siedendem Phenol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich gelbgefärbte Nädelchen aus, die bei 257° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde dieses Product aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Nädelchen waren bräunlich-gelb gefärbt, ihr Schmelzpunkt aber war unverändert.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_4$.

Procente: C 72.18, H 3.76.

Gef. « » 72.18, 72.44, » 3.87, 3.76.

Das 3'.4'-Dioxybenzalindandion sublimirt unzersetzt in gelben Nädelchen. Es löst sich in Alkali mit röthlich-violetter Farbe; die Lösung wird nach einigem Stehen missfarbig und schliesslich bräunlich-gelb. Wie zu erwarten war, färbt das 3'.4'-Dioxybenzalindandion Beizen an; auf Thonerdebeize wurde ein gelbstichiges Roth erhalten. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbroth gefärbt.

Diacetyl-3'.4'-Dioxybenzalindandion,

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C : CH . C_6H_3(OCOCH_3)_2.$$

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird das 3'.4'-Dioxybenzalindandion acetylirt.

Beim Umkrystallisiren aus Eisessig-Alkohol erhält man gelblich gefärbte Prismen vom Schmp. 186°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}O_6$.

Procente: C 68.57, H 4.00.

Gef. » » 68.43, » 4.13.

3'.4'-Dioxybenzalindandionmethylenäther,

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C : \overset{1}{C}H . C_6H_3\left(\overset{3',4'}{^{O}_{O}}>CH_2\right),$$

wurde in analoger Weise wie das 3'.4'-Dioxybenzalindandion durch Paarung des Piperonals mit Indandion erhalten. Er krystallisirt aus Pyridin in prachtvollen, intensiv gelbgefärbten Nadeln, die bei 209° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe lösen.

[1]) Chem.-Zeitg. 1896, S. 947.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}O_4$.

Procente: C 73.38, H 3.59,

Gef. » » 73.09, 72.98, » 3.64, 3.74.

3'.4'-Dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther,

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:\overset{1'}{C}H.C_6H_3(\overset{4'}{O}H)(\overset{3'}{O}CH_3).$$

Mit derselben Leichtigkeit wie der Protocatechualdehyd und das Piperonal condensirt sich auch das Vanillin mit dem Indandion. Das Reactionsproduct kann aus Pyridin-Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisirt werden und bildet intensiv gelbgefärbte, lange Nadeln, die bei 212⁰ schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelblich-rother Farbe, von concentrirter Schwefelsäure wird es mit kirschrother Farbe aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}O_4$.

Procente: C 72.85, H 4.28.

Gef. » » 73.05, « 4.27.

Der in üblicher Weise dargestellte

Acetyl-3'.4'-Dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther,

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:\overset{1'}{C}H.C_6H_3(\overset{3'}{O}CH_3)(\overset{4'}{O}COCH_3),$$

krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in gelben, rosettenförmig gruppirten Nadeln, die bei 184—185⁰ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}O_5$.

Procente: C 70.81, H 4.34.

Gef. » » 70.82, « 4.20.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

214. M. Kowalski und St. Niementowski: Ueber die Amidine der Anthranilsäuren.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 3. März 1897.]

(Eingegangen am 19. Mai.)

Bei der Untersuchung der Acet-*m*-homoanthranilsäure [1]) hat der Eine von uns vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, dass jene Säure von einem schön krystallisirenden Nebenproducte begleitet wird. Wir glaubten anfänglich, der Körper sei das Derivat einer Verunreinigung der zur Acetylirung verwandten *m*-Homoanthranilsäure, doch bald erkannten wir ihn als ein inneres Anhydrid der

[1]) Stefan v. Niementowski, Journ. prakt. Chem. [2] **40**, 19; diese Berichte **21**, 1534.

Aethenyldi-*m*-homoanthranilsäure, also ein Glied der längst bekannten Amidine. Die Entdeckung dieser Substanz bewog uns auch analoge, von der leichter zugänglichen Anthranilsäure derivirende Körper in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Gelegentlich einer anderen Arbeit, deren Zweck die Synthese des Kynurins war und über welche später berichtet werden soll, haben wir gefunden, dass die Einwirkung der Brenztraubensäure auf die Anthranilsäure je nach den Bedingungen der Reaction verschieden verlaufen kann. Als Product der directen Einwirkung beider Substanzen, sowohl beim Erhitzen für sich als auch in indifferenten Lösungsmitteln entsteht ein Amidin, dessen Formel durch Darstellung eines Phenylhydrazons controllirt werden konnte. In dieser Mittheilung stellen wir die bei verschiedenen Anlässen gewonnenen experimentellen Resultate zusammen, weil sie sämmtlich der Klasse der Amidine angehörende Körper betreffen.

Anhydrid der Aethenyldianthranilsäure,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}(2)\ N-C(CH_3)=N(2)\\ \qquad\qquad > \\ (1)\,CO\qquad\qquad CO_2H(1)\end{array}\right\rangle C_6H_4.$$

Die Amidine werden in der Regel durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. Phosphortrichlorid, auf Acidyloderivate aromatischer Amine dargestellt. In geringen Mengen entstehen öfters diese Basen bei lang andauerndem Kochen der Amine mit wasserfreien organischen Säuren oder besser deren Anhydriden. So bildet sich z. B. etwas Aethenyldianilin, $C.(CH_3)\left\langle\begin{array}{l}NH.C_6H_5\\ N.C_6H_5\end{array}\right.$, bei fortgesetztem Kochen von Anilin mit Eisessig, natürlich neben Acetanilid als Hauptproduct. Aehnlich ist die Sachlage bei der Anthranilsäure, nur muss in diesem Falle an Stelle von Eisessig, Essigsäureanhydrid treten. Durch Eisessig gelingt nämlich auch nach mehreren Stunden die Ueberführung in das Acetylderivat nicht, wahrscheinlich in Folge der ausgeprägt sauren Natur dieser Verbindung. Erst bei Anwendung von Essigsäureanhydrid ($2^1/_2$ Mol.) zur Acetylirung der Anthranilsäure (1 Mol.) entsteht nach 50-stündigem Kochen in grösseren Mengen das gesuchte Amidin. In besseren Ausbeuten entsteht das Amidin bei der Anwesenheit von Condensationsmitteln, z. B. Zinkchlorid, in obigem Gemische, oder noch zweckmässiger, wenn man dort die Anthranilsäure durch besonders dargestellte Acetanthranilsäure ersetzt. Nach diesem Verfahren besteht das Reactionsproduct aus zwei verschiedenen Amidinen und noch anderen, oberhalb 300° schmelzenden, näher noch nicht untersuchten Körpern, deren Menge desto grösser ist, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Temperatur des Bades während der Reaction war. Die Trennung der Körper erfolgt nach Ein-

giessen der Reactionsmasse in Wasser durch Auskochen der Fällung mit Wasser, welches unveränderte Acetanthranilsäure aufnimmt, und Umkrystallisiren des dunklen Rückstandes aus Alkohol, oder auch durch fractionsweises Ausziehen des ursprünglichen Reactionsproductes mit Alkohol. Aus späteren Fractionen krystallisiren die Amidine gemeinsam in ausgezeichnet ausgebildeten Säulen und Pyramiden, die gewöhnlich innerhalb 240 — 250° mit Aufschäumen schmolzen und bei den Analysen Zahlen ergaben, welche auf das Vorliegen eines Gemisches der Aethenyldianthranilsäure mit ihrem Anhydride hindeuten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_4$.	Proc.	C 64.43,	H 4.70,	N 9.39.
» » $C_{16}H_{12}N_2O_3$.	»	» 68.57,	» 4.28,	» 10.00.
Gef.	»	» 65.35, 65.22,	» 4.99, 6.43,	» 10.23.
»	»	» 65.39, 64.98,	» 4.92, 4.81.	

Als eine bei 234° schmelzende Partie der Amidine bei 107° zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde, verlor sie 6.25 pCt. Wasser, was mit der nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{14}N_2O_4 = C_{16}H_{12}N_2O_3 + H_2O$$

berechneten Menge 6.04 pCt. übereinstimmt.

Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die Zahlen des Anhydrides.

Analyse: Gef. C 69.97, H 4.87, N 10.46.

Bessere Analysenresultate wurden erhalten, als eine bei 120 bis 130° zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

Analyse: Gef. C 69.03, H 4.41, N 10.24.

Das Anhydrid der Aethenyldianthranilsäure krystallisirt aus Eisessig, in dem es am leichtesten löslich ist, in weissen, breiten, verwachsenen Blättchen, aus Alkohol in derben, gewöhnlich bräunlich gefärbten Kryställchen. Im Capillarrohr erhitzt erweicht es bei 240°, und schmitzt zum klaren, gelben Oel bei 248°. In organischen Solventien ist es im Allgemeinen schwer löslich, fast unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Aceton, unlöslich in Wasser. Das Anhydrid ist eine starke Säure, löslich in Ammoniak, Laugen und Alkalicarbonaten, aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren unverändert fällbar. Erst nach langem Kochen solcher Lösungen addirt es 1 Mol. Wasser und liefert dabei die

Aethenyldianthranilsäure,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} (2)\,NH\,.\,C(CH_3)\,:\,N\,(2) \\ (1)\,CO_2H \qquad\qquad CO_2H\,(1) \end{matrix} > C_6H_4.$$

Der Körper entsteht in der Regel als Natriumsalz bei 6- bis 10-stündigem Kochen von 6 g Anhydrid und 24 g Natriumcarbonat in 150 g Wasser unter Rückfluss; manchmal ist aber die Umsetzung

auch nach dieser Zeit nicht gelungen. Die Reaction ist demnach, ähnlich vielen anderen Hydrolysen, recht launisch. Die aus der alkalischen Lösung mit Mineralsäuren in Freiheit gesetzte Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 226°.

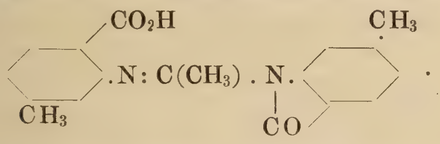
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_4$.

Procente: C 64.43, H 4.70.

Gef. » » 64.86, » 4.77.

Aethenyldianthranilsäure krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln, Schmp. 226°. Sie ist in organischen Solventien leichter löslich, als ihr Anhydrid. Starke Säure.

Anhydrid der Aethenyldi-*m*-homoanthranilsäure,



Als einmal rohe *m*-Homoanthranilsäure zum Zwecke der Acetylirung mit gleichem Gewichte Essigsäureanhydrid andauernd gekocht wurde, entstand nach dem Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser ein Kuchen, der durch Krystallisiren aus Alkohol in drei verschiedene Körper zerlegt wurde. Als leicht löslich sammelte sich in den Mutterlaugen die Acethomoanthranilsäure an, auf dem Filter verblieb ein Gemisch weisser Blätter und dunkelgefärbter Kügelchen; beim Behandeln mit siedendem Alkohol wurden die letzteren als schwerer löslich auf dem Filter zurückgehalten, während aus der Lösung das reine Anhydrid der Aethenyldihomoanthranilsäure auskrystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 70.13, H 5.19, N 9.09.

Gef. » » 70.42, » 5.39, » 9.08.

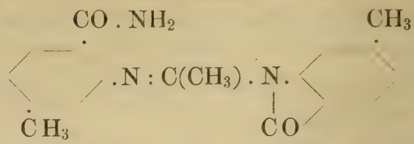
Weisse Blätter, Schmp. 293°. In Aether und Wasser praktisch unlöslich, sehr schwer löslich in siedendem Benzol, etwas leichter in Alkohol. Löslich in kaltem Aceton und Eisessig.

Starke Säure, die in Laugen und Carbonaten löslich und daraus durch Mineralsäuren unverändert fällbar ist. Erst nach längerem Kochen erleidet das Anhydrid in alkalischen Lösungen eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}N_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,C_8H_9NO_2 + C_2H_4O_2$$

unter Bildung von *m*-Homoanthranilsäure, Schmp. 177°. Die Reaction geht wahrscheinlich durch das Zwischenglied der Aethenyldihomoanthranilsäure, die jedoch nicht isolirt wurde.

Anhydrid-Amid der Aethenyldi-*m*-homoanthranilsäure,



Die oben erwähnten, in Alkohol schwerer, als das Anhydrid löslichen, dunklen Kügelchen entpuppten sich als das Reactionsproduct gleicher Moleküle *m*-Homoanthranilsäure, dem Amid derselben und Essigsäureanhydrid,

$$C_8H_9NO_2 + C_8H_{10}N_2O + C_4H_6O_3 = C_{18}H_{17}N_3O_2 + C_2H_4O_2 + 2\,H_2O;$$

die zur Reaction verwandte rohe *m*-Homoanthranilsäure enthielt offenbar gewisse Mengen des noch unverseiften Amids. Der Körper krystallisirt aus grösseren Mengen Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, in undeutlich ausgebildeten, verwachsenen, braunen Plättchen, Schmp. 278°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}N_3O_2$.

Procente:	C 70.36,	H 5.54,	N 13.68.
Gef.	»	» 69.81,	» 5.87,	» 13.97.

Angesichts der sehr geringen Menge, die uns von der Substanz zur Verfügung stand, konnte nur festgestellt werden, dass dieselbe durch Kochen mit Natronlauge in einen durch Salzsäure aus der Lösung fällbaren, aus Alkohol in lebhaft glänzenden langen Nadeln krystallisirenden Körper übergeführt wird. Die neue Verbindung erweichte bei 232° und schmolz bei 235 — 240°; sie dürfte einen von den beiden folgenden Körpern

$$CH_3 . C \begin{cases} N - C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} \\ NH . C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} \end{cases} \qquad CH_3 . C \begin{cases} N - C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ CO . NH_2 \end{matrix} \\ NH . C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} \end{cases}$$

repräsentiren. Wegen Mangel an Material konnte die Verbindung nicht verbrannt werden.

Pyrotraubendianthranilsäure,

$$CH_3 . CO . C \begin{cases} N\,(1) . C_6H_4 . (2)\,COOH \\ NH\,(1) . C_6H_4 . (2)\,COOH \end{cases}$$

Die Einwirkung der Pyrotraubensäure auf Anthranilsäure wurde schon im Jahre 1877 von Böttinger[1]) studirt. In einer sehr heftigen Reaction, welche sich beim Eintragen der Brenztraubensäure in die bis zum Schmelzen erhitzte Anthranilsäure vollzieht, erhielt er einen gelben Körper, der trotz mühsamer Reinigung als einheitliches Indi-

[1]) Carl Böttinger, Ann. d. Chem. 188, 340.

viduum nicht zu erhalten war. Die Analysen desselben wie auch diejenigen des Baryumsalzes führten zu dem Resultate, dass ein Gemisch zweier Körper $C_{10}H_9NO_4$ und $C_9H_9NO_2$ vorlag.

Nach unseren Beobachtungen ist der Verlauf der Reaction von verschiedenen Umständen abhängig, hauptsächlich davon, ob in neutralen, sauren oder alkalischen Lösungen gearbeitet wird. In dieser Mittheilung werden wir dasjenige zusammenstellen, was sich auf directe Reaction beider Körper, bez. auf ihre Wirkungsweise in neutralen Solventien, z. B. in Toluol, bezieht.

Aequimolekulare Mengen der Anthranil- und Pyrotrauben-Säure wirken schon bei Zimmertemperatur sehr energisch auf einander unter Entwickelung bedeutender Mengen von Kohlensäure. Wird die Temperatur langsam bis auf 200° gesteigert, so entweicht dann neben Kohlensäure massenhaft Wasserdampf. Das Product derartig geleiteter Reactionen lässt sich nur schwer reinigen und enthält wenig Amidin. Besser ist die Ausbeute, wenn die Componenten, in 5—10-facher Menge Toluol, gelöst durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss condensirt werden. Am Boden des Kolbens sammeln sich langsam krystallinisch erstarrende Massen an, welche von niedriger, in den Grenzen von 150—250° schmelzenden, gelben, nicht näher untersuchten Antheilen durch Ausziehen mit geringen Mengen Methylalkohol befreit, einen schwerer löslichen Rückstand hinterlassen, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 295° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_5$.

Procente:	C 62.58,	H 4.29,	N 8.59.
Gef. »	» 62.89, 62.72, 62.15,	» 4.32, 4.47, 4.22,	» 8.60.

Der Körper entsteht auch bei der Condensation der Pyrotraubensäure mit Anthranilsäure in wässrigen Lösungen.

Die Pyrotraubendianthranilsäure krystallisirt in gelblichen Nädelchen, die unter dem Einfluss des Sonnenlichtes grünlich-grau werden. Sie ist sauer, in Ammoniak und Alkalien leicht löslich, gleichzeitig aber schwach basisch, weil löslich in concentrirter Salzsäure. Von concentrirter Salzsäure wird sie bei 20-stündigem Kochen, wie auch beim 6-stündigen Erhitzen im Rohr auf 140°, nicht verändert. Sie ist praktisch unlöslich in Aether und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton; siedendes Wasser nimmt sie in Spuren auf und röthet dann blaues Lakmuspapier.

Phenylhydrazon der Pyrotraubendianthranilsäure.

$$\begin{array}{ccc} CH_3 \diagdown & & \diagup N . C_6H_4 . COOH \\ & C . C & \\ C_6H_5 . NH . N \diagup\!\!\diagup & & \diagdown NH . C_6H_4 . COOH. \end{array}$$

Bildet sich durch Auflösen der vorhergehenden Verbindung in siedendem Phenylhydrazin und Umkrystallisiren der beim Erkalten

entstehenden Ausscheidung aus Alkohol. Zugespitzte, gelbe Stäbchen, die bei 165—170° erweichen und bei 250° unter Aufschäumen ohne Klärung schmelzen.

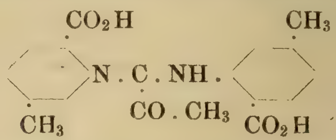
Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}N_4O_4$.

Procente: N 13.46.

Gef. » » 14.29.

In den meisten organischen Solventien leichter löslich, als das Amidin selbst.

Pyrotraubendimetahomoanthranilsäure.



Wurde aus der bei 177° schmelzenden *m*-Homoanthranilsäure und Pyrotraubensäure durch Erhitzen in Toluollösung dargestellt. Viele Stickstoffbestimmungen, die nach Dumas' Methode mit der Substanz ausgeführt wurden, ergaben durchgehends 1—2 pCt. zu niedrige Resultate.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O_5$.

Procente: C 64.41, H 5.08, N 7.91.

Gef. » » 64.37, » 6.35, » 6.90, 6.60.

Die Pyrotraubendihomoanthranilsäure krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in strohgelben oder grauen Nädelchen, die unter Zersetzung bei 280° schmelzen. Sie ist in Aether und Benzol praktisch unlöslich, löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Mineralsäuren, Alkalien, Ammoniak, in siedendem Wasser und Eisessig; ihre Löslichkeit ist durchgehends bedeutender, als diejenige der Pyrotraubendianthranilsäure.

Phenylhydrazon der Pyrotraubendihomoanthranilsäure.

$CH_3 \diagdown \qquad \diagup\!\!\diagup N . C_6H_3 . (CH_3) . COOH$

$\qquad C . C$

$C_6H_5NH . N \diagup\!\!\diagup \qquad \diagdown NH . C_6H_3 . (CH_3) . COOH.$

Durch Erhitzen der Bestandtheile entsteht in energischer Reaction eine Krystallmasse, die mit Benzol ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{24}N_4O_4$.

Procente: C 67.57, H 5.41, N 12.61.

Gef. » » — » 5.34, » 12.66.

Hellgelbe, concentrisch gruppirte Nadeln, die bei 202° erweichen und bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Leichter löslich, als das

entsprechende Amidin, und zwar in Aether und Benzol schwer löslich, in Alkohol, Wasser, Alkalilaugen und Mineralsäuren leicht löslich. Durch kochende concentrirte Salzsäure wird es in seine Bestandteile zersetzt, was auch zweckmässig zur Reindarstellung des Amidins dienen kann.

Lemberg. Techn. Hochschule, Laborat. für allgemeine Chemie.

---

215. E. L. Rinman: Ueber Ditriazolverbindungen aus dem Cyanphenylhydrazin und aus dem Cyanhydrazin.

(Vorläufige Mittheilung)

(Eingegangen am 8. Mai.)

In dieser Mittheilung will ich kurz über die Feststellung der Formel des Cyanphenylhydrazins, sowie über die Darstellung des Ditriazols aus Cyanhydrazin unter Vorbehalt späterer, eingehenderer Ausführung berichten.

Sowohl nach ihrer Bildungsweise als auch nach dem ähnlichen Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Ameisensäure unter Bildung von Triazolverbindungen scheint es, dass das Dicyanphenylhydrazin und das Cyanphenylhydrazin gleiche Constitution besitzen. Bei näherer Betrachtung des Dicyanphenylhydrazins, dessen Zusammensetzung nachweislich ist:

$$C_6H_5 . NH . N : \underset{\cdot \atop CN}{C} . NH_2$$

findet man, dass diese Verbindung ein Additionsproduct von Dicyan + 1 Mol. Phenylhydrazin ist. Hat nun das Cyanphenylhydrazin, welches ein Additionsproduct von Dicyan + 2 Mol. Phenylhydrazin ist, analoge Zusammensetzung wie das Dicyanphenylhydrazin, so muss es unter angemessenen Verhältnissen auch aus dem sogenannten Dicyanphenylhydrazin durch Addition von 1 Mol. Phenylhydrazin dargestellt werden können. Dies wird durch den Versuch bestätigt.

Cyanphenylhydrazin aus Dicyanphenylhydrazin.

Das Dicyanphenylhydrazin wird in der kleinsten Menge Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Diese Lösung, mit der berechneten Menge (1 Mol.) Phenylhydrazin versetzt, wird einige Stunden im verschlossenen Gefäss im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt dann das Cyanphenylhydrazin in weissen, glänzenden Krystallen aus. Die in dieser Weise sehr rein erhaltene Verbindung wurde nach

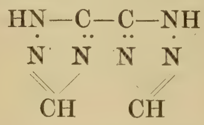
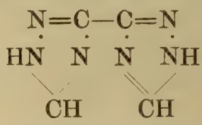
vollständiger Reinigung durch den Schmp. 225—226° und durch das daraus unter Einwirkung von Ameisensäure erhaltene Diphenylditriazol, Schmp. 277—278°, identificirt.

Da also das Cyanphenylhydrazin aus dem Dicyanphenylhydrazin durch Addition von 1 Mol. Phenylhydrazin erhalten wird, und keine Ursache zu der Annahme vorliegt, dass das zuletzt addirte Phenylhydrazinmolekül in anderer Weise als das zuerst addirte in der Molekel gebunden ist, so ergiebt sich, dass dem Cyanphenylhydrazin die folgende Zusammensetzung zukommt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . NH . N : C . NH_2 \\ C_6H_5 . NH . N : C . NH_2 \end{array}$$

Weitere Beweise für diese Formel hoffe ich beibringen zu können, wenn meine Untersuchungen über die Oxydation der aus Cyanphenylhydrazin erhaltenen Ditriazolverbindungen beendigt sein werden. Uebrigens will ich, die Darstellung des Cyanphenylhydrazins betreffend, mittheilen, dass die Verbindung am besten erhalten werden kann, wenn man Cyangas in eine Benzollösung von Phenylhydrazin leitet. Dabei fällt das Cyanphenylhydrazin sofort und in reichlicher Menge nieder, was bei Anwendung der Methode von Senf[1]) nicht der Fall ist.

Ditriazol aus Cyanhydrazin und Ameisensäure,

(1)  (2) .

Kocht man das Cyanhydrazin mit der vierfachen Menge Ameisensäure unter Rückfluss bis zur Krystallausscheidung, so findet eine Condensation statt unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser. Dabei bildet sich ein Ditriazol von der Formel (1) oder (2), je nachdem dem Cyanhydrazin die Constitution (α) oder (β) zukommt.

$$(\alpha)\ \begin{array}{cccc} HN— & C— & —C— & —NH \\ H_2N & NH & NH & NH_2 \end{array}, \qquad (\beta)\ \begin{array}{cccc} N= & =C— & —C= & =N \\ NH_2 & NH_2 & NH_2 & NH_2 \end{array}.$$

Die Verbindung, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, wird am besten aus Ameisensäurelösung durch Alkohol ausgefällt. Zur Reinigung wird sie aus einer Mischung von Eisessig und concentrirter Chlorwasserstoffsäure umkrystallisirt. Dabei erhält man dieselbe in Form farbloser, an der Luft verwitternder Blättchen. Das Ditriazol verändert sich nicht bei 300°. Es sublimirt jedoch bei höherer Erhitzung in mikroskopischen, prismatischen Krystallen. In Alkalien löst sich die Verbindung sehr

[1]) Journ. prakt. Chem., N. F. 35, 531 (1887).

leicht; auch in Mineralsäuren ist sie löslich, z. B. in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In kochendem Wasser ist sie schwer löslich und krystallisirt daraus in haarfeinen Nädelchen.

Mit dieser Verbindung, wie auch mit anderen ähnlichen Condensationen, bin ich jetzt beschäftigt, und hoffe ich, die Resultate dieser Untersuchungen in Kurzem mittheilen zu können.

Universitätslaboratorium zu Upsala, Mai 1897.

---

216. Emil Votoček: Condensation des Methylfurols mit Phloroglucin.

(Eingegangen am 27. April.)

Gelegentlich einer Darstellung von Methylfurol fand ich, dass dieser Aldehyd in Gegenwart von 12-procentiger Salzsäure mit Phloroglucin leicht reagirt und dabei ein zinnoberrothes Condensationsproduct liefert. Ich stellte mir die Aufgabe, die dabei stattfindende Reaction einem eingehenden Studium zu unterwerfen, um zu sehen, ob es etwa möglich wäre, dieselbe zur quantitativen Bestimmung der Methylpentosen (Rhamnose etc.), aus denen der genannte Aldehyd durch Destillation mit Säuren entsteht, anzuwenden. Bald darauf erfuhr ich aus dem Originale der Mittheilung von Welbl und Zeisel[1]), dass diese Forscher zum ersten Male das verschiedene Verhalten des Methylfurols (aus Rhamnose) und des Furols gegen Phloroglucin constatirten, nämlich dass Methylfurol kein dunkelgefärbtes (für Furol charakteristisches) Product liefert.

Herr Prof. Zeisel hatte die Liebenswürdigkeit, mir dieses Thema zur freien Bearbeitung zu überlassen, und ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Durch vorläufige Versuche habe ich constatirt, dass die Zersetzung der Rhamnose durch 12-procentige Salzsäure genügend gleichmässig verläuft, um eine analytische Verwerthung zu gestatten.

Darstellung von Methylfurol.

Je 40 g Rhamnose (aus »Resina quercitri« nach Kruis dargestellt) wurden mit 12-procentiger Salzsäure auf einem Chlorcalciumbade unter constanter Wasserzufuhr so destillirt, dass das Niveau im Kolben fast unverändert blieb. Nach etwa 6 Stunden wurde die

[1]) Monatshefte für Chemie 1895.

Destillation beendigt und das Destillat auf bekannte Weise (Aussalzen etc.) verarbeitet. Die Ausbeute an reinem (bei 182—184° uncorr. sied.) Methylfurol betrug 10 pCt. der angewandten krystallisirten Rhamnose, gegen 6 pCt., die Maquenne mit 20-procentiger Schwefelsäure erhielt. Methylfurol zeigt in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mit Phenolen etc. Färbungen, deren schärfste mit α-Naphtol (intensiv carmin-violet) und Carbazol (scharlachroth) auftreten. Es beruhen also die Farbenreactionen der Rhamnose höchst wahrscheinlich auf der Bildung von Methylfurol.

Condensation mit Phloroglucin.

Es wurde zu allen Versuchen ausschliesslich nach Skraup'scher Methode (Ueberführung in Carbonsäure) gereinigtes, diresorcinfreies Phloroglucin angewendet. Um den Mechanismus der Reaction zu erklären, war es wichtig, zu finden, in welchem molekularen Verhältnisse die Condensation stattfindet. In der betreffenden Versuchsreihe wurden $^1/_{10}$ n. Lösungen des Aldehydes mit $^1/_{20}$ n. Lösungen des Phenols zusammengebracht und mit soviel Salzsäure versetzt, dass die Flüssigkeit 12 pCt. HCl enthielt. Nach 48 Stunden wurden die Niederschläge filtrirt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure-Reaction gewaschen, getrocknet und gewogen. Die hellgelben Filtrate wurden auf die Anwesenheit von Aldehyd bezw. Phenol geprüft.

Es wurde Folgendes constatirt: 1. Ein Mol. Methylfurol braucht zur Condensation weniger, als 1 Mol. Phloroglucin. 2. Werden 4 Mol. Aldehyd mit 3 Mol. Phloroglucin condensirt, so bleibt im Filtrate nur sehr wenig des ersteren zurück. 3. Neben dem in Wasser unlöslichen Hauptproducte entstehen immer lösliche Nebenproducte. 4. Bei vorwaltendem Phloroglucin erhält man mehr des unlöslichen Productes, als umgekehrt.

Welbl und Zeisel haben gezeigt, dass das Furolphloroglucid an Gewicht zunimmt, wenn man das Trocknen in Luft vornimmt, und haben deshalb in einer Wasserstoff-Atmosphäre getrocknet. Meine Versuche bewiesen, dass dies auch beim Methylfurolderivate der Fall ist. Es wurden vorher in Wasserstoff bei 110° getrocknete Condensationsproducte im Luftstrome auf dieselbe Temperatur solange erhitzt, bis keine Gewichtszunahme mehr eintrat, und dabei bei verschiedenen Producten Gewichtszunahmen von 0.79—1.5 pCt. constatirt. Aus diesem Grunde wurden alle Condensationsproducte in inerten Gasen getrocknet.

Besonders wichtig für die analytische Verwerthung der Condensation sind bei überschüssigem Phloroglucin ausgeführte Versuche. In der folgenden Reihe wurden die Niederschläge stets nach 48 Stunden in Asbeströhrchen filtrirt (der Asbest wurde vorher sorgfältig mit Salzsäure präparirt) etc.:

Versuch	Angewendet g: Aldehyd	kryst. Phlor.	Ald.: Phlor	Volum der Flüssigkeit	Trocknen	Product	Factor Product : Aldehyd
No. 9	0.2425	0.7275	1:3	200 ccm	CO_2	0.4678	1.929
» 10	0.2553	0.7659	»	»	H	0.4922	1.927
» 15	0.2112	0.5988	1:2.8	»	»	0.4035	1.911
» 16	0.2666	0.7515	»	»	»	0.5179	1.942
» 17	0.2594	0.7487	1:2.9	»	»	0.5008	1.930
» 18	0.3095	0.9034	»	»	»	0.6031	1.948
» 27	0.2857	0.8569	»	»	»	0.5490	1.922
» 28	0.3050	0.9154	»	»	»	0.5917	1.940

Wie ich schon oben bemerkte, nehmen die in Wasserstoff getrockneten Niederschläge an Gewicht zu, wenn man sie in Luft weiter erhitzt. Mit dieser Thatsache stehen folgende Zahlen in vollem Einklang:

No. 19	0.2056	0.6004	1:2.9	200 ccm	Luft	0.4018	1.954
» 20	0.2740	0.7535	1:2.7	»	»	0.5393	1.968

Man sieht aus der obigen Tabelle, dass das Verhältniss Furol: Product genügend constant ist, wenn man mit Aldehyd-Mengen arbeitet, die sich in gewissen Grenzen bewegen. War weniger, als etwa 0.7 g vorhanden, so fiel der Factor niedriger aus, vielleicht in Folge einer Vermehrung löslicher Nebenproducte. Umgekehrt wird die Menge des Aldehydes ceteris paribus erhöht, so steigt auch der Factor Product : Aldehyd.

Durch eine verbesserte Trockeneinrichtung bin ich zu sehr gleichmässigen Zahlen gelangt. Die Niederschläge wurden auf Papierfiltern abgesogen etc. und in einem Blechgefäss in schnellem Wasserstoff-Strome bei 110° getrocknet. Das Trocknen geht bei dieser Einrichtung sehr rasch vor sich, und die Niederschläge behalten stets ihre helle Farbe, was beim Trocknen in Asbest-Röhrchen nicht immer der Fall ist. —

Versuch.	Ald.	Phlor.	Ald.: Phlor.	Dauer der Einwirkg.	Volum der Flüssigkeit.	Trocknen	Faktor Product : Aldehyd
No. 39	0.050	0.150	1:3	48 St.	200 cm	in H	1.800
« 40	0.050	0.150	«	«	«	«	1.800
« 41	0.075	0.225	«	«	«	«	1.862
« 42	0.100	0.300	«	«	«	«	1.875
« 43	0.150	0.450	«	«	«	«	1.909
« 44	0.175	0.525	«	«	«	«	1.916
« 45	0.225	0.675	«	«	«	«	1.910
« 46	0.250	0.750	«	«	«	«	1.945

Das gleichmässige Steigen des Factors Product: Aldehyd sieht man am besten, indem man die Aldehydmengen, sowie anderseits das Gewicht

der Producte in ein Coordinatensystem einträgt. Aus der so construirten schwach ansteigenden Curve ergeben sich die richtigsten Factoren zur Umrechnung des Productes auf Methylfurol.

Einwirkung von Diresorcin auf Methylfurol.

Da käufliches Phloroglucin meist durch erhebliche Mengen von Diresorcin verunreinigt ist, habe ich auch die Condensationsfähigkeit des letzteren geprüft. Es stellte sich heraus, dass sich Diresorcin in Gegenwart von 12-procentiger Salzsäure nur äusserst schwer mit Methylfurol condensirt.

Pyrogallol giebt unter ähnlichen Umständen schwierig ein gelbbraunes, harziges Resorcin, dagegen leichter ein schön carminrothes Condensationsproduct.

Ueber Methylfurolphloroglucid.

Die zinnoberrothe Farbe des frisch erhaltenen Condensationsproductes geht nach einiger Zeit in eine braunrothe Nüance über. Durch Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure im Filtrate wird die Farbe der Producte heller, und stellen dieselben — gleichviel ob das Trocknen in Wasserstoff oder in Luft vorgenommen war — alsdann eine hell ockergelbe Substanz vor. Werden dagegen die braunrothen Niederschläge ohne Waschen abgesogen, eventuell noch mit 12-procentiger Salzsäure von der Mutterlauge befreit und dann auf Thon getrocknet, so bewahren sie ihre ursprüngliche Farbe und enthalten Chlor in einer durch Wasser als Salzsäure leicht abspaltbaren Form. So gab ein Präparat 2.28 pCt., ein anderes nur 1.7 pCt. Chlor an Wasser ab, also nicht constante Mengen. Was die Bindung betrifft, mit welcher das Chlor-Atom mit dem Moleküle zusammenhängt, so sind die mit Wasser nicht gewaschenen Producte entweder durch Wasser leicht dissociirbare Additionsproducte, oder es sind Chloratome an die Stelle eines oder mehrerer Hydroxyle eingetreten. Für diese Anschauung spricht besonders die auffällige Analogie mit dem von Hesse[1]) beschriebenen Triphloroglucidchlorid, $C_{18}H_{13}ClO_6$, welches durch innere Condensation von 3 Mol. Phloroglucin unter Mitwirkung von 1 Mol. Salzsäure und Austritt von 3 Mol. Wasser entsteht. Dieser Körper ist orangeroth und wird langsam durch kaltes, schnell durch warmes Wasser in Salzsäure und ein gelbes Triphloroglucid nach der Gleichung $C_{18}H_{13}ClO_6 + H_2O = HCl + C_{18}H_{14}O_7$ zerlegt. Aus dieser Analogie kann man schliessen, dass das Chlor im Methylfurolphloroglucid an den Phloroglucinkern gebunden ist. Mit beiden obigen Erklärungen steht meine Beobachtung völlig in Einklang: Die in Wasserstoff getrockneten, hell-ockergelben, ge-

[1]) Ann. d. Chem. **276**, 334—336.

waschenen Producte werden sofort braunroth, wenn man sie mit einer genügenden Menge concentrirter Salzsäure versetzt. Es findet dabei offenbar Rück-Addition der Salzsäure, welche durch das Waschen entfernt wurde, oder aber die folgende Reaction statt:

$$R - OH + HCl = R . Cl + H_2O.$$

Noch auffallender ist dieser Farbenumschlag bei dem Methylfurolresorcid, welches nach dem Waschen mit Wasser orangegelb ist und mit Salzsäure zusammengebracht sofort wieder die schön carminrothe ursprüngliche Farbe annimmt. Das Methylfurolphloroglucid löst sich leicht in Alkohol (worin das entsprechende Furolderivat unlöslich ist), ferner in wässrigen Alkalien, ja sogar in wässrigen Lösungen von reinen Alkalicarbonaten. Das Furolphloroglucid ist nach Welbl und Zeisel in Alkalien unlöslich. Die genannten Eigenschaften wird man wahrscheinlich zur Trennung der beiden Phloroglucide verwerthen können, und ich bin mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt. Die leichte Löslichkeit in Alkalien spricht für freie Hydroxyle in dem Moleküle des Phloroglucides, und es ist diese Annahme noch durch Bildung eines Benzoylderivates bestätigt worden.

Zum Zwecke der Elementaranalyse wurden Präparate bei Einhaltung verschiedener Verhältnisse der Componenten dargestellt.

Präparat No. 33. Angewandt 4 Mol. Aldehyd, 3 Mol. Phloroglucin, 12-procentige Salzsäure. Nach 48 Stunden mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure im Filtrate gewaschen, auf Thon, dann in einer Wasserstoff-Atmosphäre getrocknet.

Präparat No. 38. Ebenso dargestellt wie No. 33.

Präparat No. 37. Angew. auf 1 Th. Methylfurol 3.1 Th. Phloroglucin. Sonst wie oben.

Präparat No. 20. Angew. auf 1 Th. Methylfurol 2.9 Th. Phloroglucin. Getrocknet in Luft.

Die Oxydabilität des Phloroglucides beim Trocknen in Luft wird in dem Mindergehalte an Kohlenstoff und Mehrgehalte an Sauerstoff im Vergleich zu den folgenden Analysen der in Wasserstoff getrockneten Producte wahrgenommen. Das Präparat No. 20 ergab nämlich

C 63.71, 63.81, H 5.06, 5.15 pCt.

Die Zahlen, welche die in Wasserstoff getrockneten Präparate lieferten, stimmen mit der theoretischen Zusammensetzung eines Condensationsproductes, welches entweder

I. aus 4 Mol. Methylfurol + 3 Mol. Phloroglucin unter Austritt von 2 Mol. Wasser, oder

II. » 7 » » + 6 » Phloroglucin unter Austritt von 3 Mol. Wasser

entstand, gut überein. Ein nach Schema I entstehendes Product würde theoretisch 64.45 pCt. C, 4.86 pCt. H, 30.69 pCt. O verlangen, ein nach

II sich bildendes 64.37 pCt. C, 4.82 pCt. H, 30.81 pCt. O. Gefunden wurde bei der Analyse verschiedenartig dargestellter Präparate:

	Präparat No. 33.			Präp. No. 38.	Präp. No. 37.	
	I	II	III	IV	V	VI
C	64.67	64.66	—	64.77	64.18	64.28
H	—	5.23	5.29	5.24	5.52	5.23
O (Diff.)	—	30.11	—	29.99	30.30	30.49

Trotzdem will ich den erwähnten Analysen nicht mehr Bedeutung beilegen, als sie verdienen, da den Condensationsproducten wichtige Kriterien der Reinheit überhaupt fehlen. Sie können weder krystallisirt erhalten noch durch Fällung gereinigt werden. Der Schmelzpunkt fehlt ebenso.

Ich beschäftige mich gegenwärtig mit dem Studium der Derivate des Methylfurolphloroglucides, um zu krystallisirten Körpern zu gelangen, und hoffe, dass es auf diesem Wege möglich sein wird, die Constitution und Molekulargrösse der Muttersubstanz zu bestimmen. Die

Benzoylirung des Phloroglucides

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode vorgenommen und das überschüssige Benzoylchlorid sorgfältig entfernt. Der Körper hat eine helle graugelbe Farbe und unterscheidet sich von der Muttersubstanz durch seine Unlöslichkeit in Alkohol und wässrigen Alkalien, ferner durch die Löslichkeit in Xylol u. a. Die Benzoylirung mit Benzoësäureanhydrid führte zu harzigen Producten.

In einer späteren Mittheilung will ich darüber mehr berichten.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Stud. chem. Otakar Laxa, der mich bei der Darstellung der Ausgangsproducte wesentlich unterstützt hat, meinen besten Dank.

Anorg.-anal. Laborat. der böhm. technischen Hochschule Prag.

---

217. Heinrich Biltz: Dijodacetylen und Tetrajodäthylen.

(Eingegangen am 20. Mai 1897.)

Dijodacetylen CJ : CJ und sein Dijodadditionsproduct, das Tetrajodäthylen $CJ_2 : CJ_2$, sind bisher nicht ganz leicht zugängliche Körper. Ersteres ist, wie es scheint, bisher überhaupt noch nicht in reinem Zustand dargestellt worden. Eine wohlfeile Methode ihrer Darstellung und eine Untersuchung ihrer Eigenschaften, zu der ich mich mit Herrn Dr. St. Werner[1]) vereinigt hatte, seien im Folgenden gegeben.

[1]) Stephan Werner, Ueber die Einwirkung von Jod auf Calciumcarbid. Diss., Greifswald 1897.

Dijodacetylen hat zuerst Berend [1]) unter Händen gehabt. Er erhielt es durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Acetylensilber, sah es aber für ein Dijodadditionsproduct des Acetylens an. Dass die Substanz aber wasserstofffrei ist, erkannte v. Baeyer [2]) und erklärte sie für das Dijodacetylen. Das von Berend dargestellte Präparat schmolz bei 74°, war gelb gefärbt und zeichnete sich durch seinen ausserordentlich widerlichen Geruch aus. Es hat sich nun gezeigt, dass ein so gewonnenes Präparat durchaus nicht einheitlich ist, sondern wechselnde Mengen — bis zu 30 pCt. — von Tetrajodäthylen enthält.

Tetrajodäthylen erhielten zuerst Homolka und Stolz [3]) in geringer Ausbeute bei der Einwirkung von wässriger Jod-Jodkaliumlösung auf Acetylenkupfer als gelbe, geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkt 165°; ferner gewannen sie es bei dem Versuch, Jodpropargylsäure aus der Kupferverbindung des propargylsauren Kaliums darzustellen. Auch dies Präparat ist nicht rein gewesen, da der reine Körper um 22° höher schmilzt. Rein wurde Tetrajodäthylen zuerst von Maguenne und Taine [4]) durch Addition von Jod an das Berend'sche Dijodacetylen in Schwefelkohlenstofflösung erhalten.

Ein Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen erhielt Maguenne [5]), als er zu einem Gemisch von Baryumcarbid, Jod und Benzol Wasser tropfen liess. Die Ausbeute an diesem Gemisch betrug etwa 20 pCt., auf das angewandte Jod berechnet; der Rest des Jods wurde an Baryum gebunden.

Durch eine geeignete Modification dieses Verfahrens gelang es, das Baryumcarbid durch das jetzt leicht erhältliche Calciumcarbid zu ersetzen und die Ausbeute auf etwa 85—90 pCt. zu erhöhen.

Diese Verbesserung ist insofern von Bedeutung, als beide Jodkohlenstoffe recht beachtenswerthe physiologische Eigenschaften besitzen. Dijodacetylen ist ein heftiges Gift für Mikroorganismen und einer der hervorragendsten Fäulnissverhinderer, dem an Wirksamkeit nur das ausserordentlich giftige Jodcyan zur Seite steht. Im Thierkörper wirkt es offenbar durch Abspaltung von Jod; ein Theil geht wohl unzersetzt durch den Thierkörper hindurch. Die Versuche sind im Greifswalder pharmakologischen Institut unter Leitung des Herrn Prof. H. Schulz ausgeführt worden; die Einzelheiten werden von Herrn Dr. E. Mebert in Kürze in seiner Dissertation veröffentlicht

[1]) M. Berend, Ann. d. Chem. und Pharm. 135, 257 (1865).

[2]) A. v. Baeyer, diese Berichte 18, 2275 (1885).

[3]) B. Homolka und Fr. Stolz, diese Berichte 18, 2283 (1885).

[4]) Maguenne und Taine, Zeitschr. d. österreich. Apoth.-Vereins 31, 810 (1893); Apotheker-Zeitung 8, 613 (1893).

[5]) L. Maguenne, Bull. soc. chim. [3] 7, 777; 9, 643 (1893).

werden. Tetrajodäthylen übt gleich dem Jodoform einen den Wundheilungsprocess befördernden Einfluss aus und vermag es vollkommen zu ersetzen. Vor dem Jodoform hat es den grossen Vortheil der Geruchlosigkeit. Seit einiger Zeit wird Tetrajodäthylen, wie ich höre, namentlich in Frankreich unter dem Namen Dijodoform als Jodoformersatz verwendet. Dijodacetylen ist seines Geruchs wegen medicinisch nicht verwendbar.

Darstellung des Rohproductes.

50 g Jod wurden unter Erwärmen in einer concentrirten wässrigen Lösung von 25 g Jodkalium grösstentheils gelöst; die Lösung wurde in einem dickwandigen Becherglase, einem sogen. Filtrirstutzen, auf etwa 0° abgekühlt. Unter andauerndem Umrühren mit einer Turbine wurde nun grob-gepulvertes Calciumcarbid in kleinen Portionen zugesetzt. Alsbald machte sich ein die Schleimhäute heftig reizender, ausserordentlich stechender Geruch bemerkbar — ein Zeichen, dass die Bildung von Dijodacetylen begonnen hatte. Diese geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_2Ca + 4J = C_2J_2 + CaJ_2$$
$$C_2Ca + 6J = C_2J_4 + CaJ_2.$$

Nach kaum einer Viertelstunde war die Flüssigkeit entfärbt, also kein freies Jod mehr vorhanden. Wie aus den Gleichungen hervorgeht, ist eine reichliche Menge Jod durch den Verlauf der Reaction selbst am Calcium gebunden; grössere Mengen sind dadurch verloren gegangen, dass ein Theil des Calciumcarbids mit Wasser sich zu Calciumhydroxyd und Acetylen umgesetzt hat und das Calciumhydroxyd sich mit dem freien Jod zu Calciumjodid und Calciumjodat verbunden hat.

Um das am Kalk gebundene Jod der Reaction zugänglich zu machen, wurde eine warme Lösung von 35 g Kaliumjodat in 150 g Wasser zugefügt und nach dem Abkühlen mit Eis eine kleine Menge roher Salzsäure eingegeben, so dass schwach saure Reaction eintrat und die Masse sich durch etwas in Freiheit gesetztes Jod gelb-bräunlich färbte. Jetzt wurde wieder etwas Calciumcarbid eingetragen; wenn Entfärbung eingetreten war, wieder etwas Salzsäure, dann wieder Calciumcarbid und so fort, bis auf weiteren Zusatz von Salzsäure nur noch eine minimale Gelbfärbung sich zeigte. Die Reaction ist in vier bis fünf Stunden beendigt.

In dieser Weise ist es möglich, fast alles Jod zu der gewünschten Reaction zu verwenden. Die Masse wird zum Schluss schwach angesäuert, auf einem grossen Saugtrichter scharf abgesogen und zur Entfernung der Wasserreste mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrirrückstand wird das Jodkohlenstoffgemisch mit kochendem Aether ausgezogen; nach dem Abdestilliren des Aethers hinter-

bleibt eine grau-gelbliche Masse. Das Abdestilliren des Aethers ist auf einem Wasserbade bei gelinder Temperatur auszuführen, weil das Reactionsproduct bei stärkerem und zu langem Erwärmen Neigung zu momentaner Zersetzung zeigt. Bei Verwendung der angegebenen Mengen erhält man 84 g Ausbeute.

Trennung des Rohproductes.

Das Rohproduct erwies sich, wie ein directer Vergleich zeigt, als identisch mit dem Berend'schen Körper: es war ein Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen. Zur Trennung konnten verschiedene Wege eingeschlagen werden. Sie gelingt einmal dadurch, dass man das Rohproduct aus Eisessig umkrystallisirt, wobei sich nur Tetrajodäthylen ausscheidet; werden von der Mutterlauge etwa zwei Drittel abdestillirt, so krystallisiren aus dem Rückstand noch weitere Mengen aus. Das Dijodacetylen findet sich, da es leicht flüchtig ist, in dem abdestillirten Eisessig. Durch Zusatz einer reichlichen Menge Wasser wird es in weissen Flocken, die sich beim Umschütteln zusammenballen, gefällt. Die Flocken werden abfiltrirt, durch Abpressen von Feuchtigkeit befreit und aus möglichst wenig Ligroïn krystallisirt, wobei man glasglänzende farblose Nadeln erhält.

Für die Verarbeitung grösserer Mengen empfiehlt sich ein anderer Weg, nämlich die Destillation mit Wasser im Vacuum. Diese Destillation muss unter Druckverminderung ausgeführt werden, weil sonst leicht eine spontane, explosionsartige Zersetzung des Dijodacetylens unter Verkohlung und reichlicher Jodabscheidung eintritt. Etwa 50 g Rohproduct wurden bei meinen Versuchen mit etwa 250 g Wasser aus einem grossen Fractionirkolben, an dem ein langer Kühler nebst Vorlage angesetzt waren, auf einem Wasserbade unter ca. 100 mm Druck der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge des übergehenden Jodids setzt sich im Rohr des Kühlers zu rein weissen Krusten ab, während das Tetrajodäthylen vollkommen zurückbleibt. Zum Umkrystallisiren des Tetrajodäthylens wird am besten Toluol, das zu diesem Zweck von Maguenne und Taine empfohlen worden ist, verwandt; wenn nöthig reinigt man die Lösung durch Kochen mit trockner Thierkohle.

Dijodacetylen.

Dijodacetylen ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; wie schon bemerkt krystallisirt man es am besten aus Ligroïn um. Dabei erhält man spröde, kleine, farblose Nadeln, nur vereinzelt etwas breitere Blättchen mit geringer Licht- und schwacher Doppel-Brechung. Die Auslöschung war in allen beobachteten Fällen gerade; indessen liess sich bei den geringen Dimensionen nicht entscheiden, ob die Krystalle einachsig oder rhombisch waren. In einer anderen

Probe liess sich an dem Prisma eine Abstumpfung der Kante erkennen; die Endigung bestand, soweit man sehen konnte, aus einer ganz flachen Pyramide [D].

Der widerliche Geruch des Dijodacetylens ist schon erwähnt, ebenso, dass der Dampf die Schleimhäute stark angreift. Es ist ausserordentlich leicht flüchtig, so dass eine kleine Substanzprobe sich bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, ohne eine Spur zu hinterlassen, verflüchtigt. Am Licht röthet es sich schwach, offenbar unter Abscheidung von etwas Jod, wie dies ja zahlreiche Jodide thun.

Der Schmelzpunkt liegt bei 78°.

Analyse: Ber. für C_2J_2.

Procente: C 8.6, H 0.0, J 91.4.

Gef. » » 8.7, 8.7, » 0.2, 0.3, » 91.4, 91.6.

Das Molekelgewicht wurde durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung in Benzol bestimmt.

Ber. für C_2J_2: 278.

Gef.: 258, 271, 284.

Tetrajodäthylen.

Tetrajodäthylen ist in den üblichen Lösungsmitteln beträchtlich schwerer löslich, als das Dijodacetylen. Man krystallisirt es aus Eisessig oder besser Toluol, in dem es kalt sehr wenig löslich ist, um. Aus Eisessig erhält man citronengelbe, seidenglänzende Krystalle, die unter dem Mikroskop sich als sehr dünne Blättchen erwiesen; sie zeigen kaum Krystallform, wohl aber einen deutlichen Pleochroïsmus von hellgelb bis dunkel gelblichgrün. Auf der breiten Fläche tritt gerade Auslöschung auf; die Krystalle waren zu dünn, als dass die Auslöschungsrichtungen in den anderen Ebenen hätten bestimmt werden können. Unter dem Einfluss des Lichtes zerlegen sich die Krystalle rasch, so dass die Blättchen nach kurzer Zeit schon Aggregatpolarisation aufweisen. Aus Toluol erhält man gelbe Krystalle von glimmerartigem Habitus, starkem Glanz und guter Spaltbarkeit nach einer Fläche. Auf dieser grossen, rhombisch gestalteten Fläche war gerade Auslöschung zu beobachten und schiefer Austritt einer Achse. Die Krystalle sind jedenfalls zweiachsig, monoklin oder rhombisch. [D].

Tetrajodäthylen schmilzt bei 187°; am kurzen Thermometer bei 192°. Wie schon bemerkt, ist Tetrajodäthylen nicht flüchtig und geruchlos.

Analyse: Ber. für C_2J_4.

Procente: C 4.5, J 95.5.

Gef. » » 4.3, 4.4, » 95.4, 95,3.

Das Molekulargewicht wurde durch Ermittelung der Siedepunktserhöhung einer Benzollösung festgestellt.

Ber. für C_2J_4: 532.

Gef.: 541, 588, 565.

Will man Tetrajodäthylen nach der angegebenen Methode allein, ohne Dijodacetylen zu isoliren, darstellen, so kocht man das abgesaugte Reactionsproduct statt mit Aether mit Toluol aus, filtrirt und trägt in die siedende Lösung so lange Jod ein, bis die Lösung eben einen geringen Ueberschuss davon enthält. Das im Rohproduct enthaltene Dijodacetylen addirt unter diesen Bedingungen momentan ein Molekül Jod. Beim Erkalten krystallisirt das Tetrajodäthylen aus.

Dies dürfte die beste und wohlfeilste Methode zur Darstellung des genannten Körpers sein. Nur wenn es sich um die Gewinnung einer kleinen Probe handelt, würde man nach der Berend'schen Vorschrift das Gemisch der Jodkohlenstoffe herstellen und dieses in der eben angeführten Weise in Toluollösung mit Jod sättigen.

Es gelang auch durch directe Einwirkung von Jod auf Calciumcarbid bei höherer Temperatur Tetrajodäthylen zu erhalten. Je 10 g beider Substanzen wurden in Bombenröhren sechs Stunden lang auf 170—200° erhitzt. Nach dem Oeffnen wurde das überschüssige Calciumcarbid durch Wasser zerlegt und das Jod mit Natronlauge gebunden; dann wurde filtrirt, und der Filterrückstand mehrfach mit Toluol ausgekocht. Nach dem Einengen der Lösung krystallisirten etwa 4 g Tetrajodäthylen aus.

Als Darstellungsmethode ist dies Verfahren weniger zu empfehlen, da im günstigsten Fall kaum die Hälfte des Jods an Kohlenstoff gebunden wird, ausserdem die Röhren, trotzdem in ihnen kein starker Druck herrscht, leicht springen.

Um festzustellen, ob der von Homolka und Stolz gefundene Körper vom Schmelzpunkt 165° wirklich Tetrajodäthylen war, wurden ihre Versuche wiederholt. Es gelang durch mehrstündiges Kochen einer Jod-Jodkaliumlösung mit 50 g Acetylenkupfer ein wenig einer gelben Substanz vom Schmelzpunkt 165—170° zu gewinnen, die eine dunklere Farbe, als der reine Körper besass. Durch schwaches Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure und durch Umkrystallisiren wurde die Farbe hell, und der Schmelzpunkt stieg auf 187°. Durch diese Behandlungsweise waren kleine Beimengungen, die den Schmelzpunkt um 20° herabgedrückt hatten, entfernt. Ein krystallographisch-optischer Vergleich mit reinem Tetrajodäthylen und eine Analyse bestätigten die Identität beider Präparate.

Ueberführung von Dijodacetylen in Tetrajodäthylen.

v. Baeyer[1]) machte 1885 die Beobachtung, dass Dijodacetylen beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich in sehr kurzer Zeit zu einem neuen Körper vom Schmelzpunkt 184° umlagert, den er — er hatte wohl nur sehr geringe Mengen davon in Händen — für Hexajod-

[1]) A. v. Baeyer, diese Berichte 18, 2275 (1885).

benzol hielt, ohne eine nähere Untersuchung davon auszuführen. Es hat sich nun gezeigt, dass bei diesen Versuchsbedingungen eine solche Reaction nicht vor sicht geht. Reines Dijodacetylen sublimirt ohne jeden Rückstand. Dass v. Baeyer einen hochschmelzenden Körper als Rückstand bekam, erklärt sich daraus, dass sein Präparat von vorn herein Tetrajodäthylen enthielt, welches zurückblieb, während sich das beigemengte Dijodacetylen verflüchtigte.

Die erste wirklich gelungene Ueberführung von Dijodacetylen in Tetrajodäthylen rührt von Maguenne und Taine[1]) her, die äquivalente Mengen von Dijodacetylen und Jod in Schwefelkohlenstofflösung unter Luftabschluss vereinigten, wobei nach einigen Tagen die Addition vollendet war. Bequemer und ohne Jodüberschuss führt man diese Reaction, wie oben angegeben, in siedender Toluollösung aus, wobei die Vereinigung momentan vor sich geht.

Aber auch in anderer Weise kann Dijodacetylen ohne Jodzufuhr von aussen in Tetrajodäthylen übergehen. Diesbezügliche Versuche sind von V. Meyer und Pemsel[2]) angestellt worden. Sie erhitzten Dijodacetylen in ätherischer oder Ligroïn-Lösung oder mit Wasser im Rohr auf 100^0, wobei sich in der That unter Zersetzung eines Theiles und damit verbundener Kohlenstoffabspaltung aus dem Rest Tetrajodäthylen bildete.

Auch durch starke Belichtung kann die gleiche Reaction eingeleitet werden. Eine Probe reines Dijodacetylen wurde trocken in ein Reagenzglas eingeschmolzen und während sechs Tagen hellsten Sonnenscheines vom Morgen bis zum Abend dem Licht exponirt. Nach dieser Zeit hatte sich an der inneren Glaswand eine dünne schwarzbraune Schicht gebildet, die von kohligen Zersetzungsproducten herrührte. Die Hauptmenge des Dijodacetylens war unverändert; ein geringer Theil aber war in Tetrajodäthylen übergegangen.

Fast quantitativ kann diese Ueberführung aber in Lösung bewerkstelligt werden. 5 g Dijodacetylen wurden in 30 g Alkohol gelöst und in die Lösung 50 g concentrirte Schwefelsäure langsam eingetropft; die Mischung blieb klar. Nach 24 Stunden wurde durch Eingiessen in Wasser ausgefällt und die gelbe Fällung umkrystallisirt. Man erhielt 4 g reines Tetrajodäthylen. Wahrscheinlich wirkt bei dieser merkwürdigen Reaction die Schwefelsäure als Oxydationsmittel; auf jeden Fall scheidet sich hierbei kein fester Kohlenstoff, auch keine feste, stark kohlenstoffhaltige Verbindung aus, wie es V. Meyer und Pemsel bei ihren Versuchen gefunden hatten.

---

[1]) Maguenne und Taine: Zeitschr. d. österreich. Apoth.-Vereins **31**, 810 (1893).

[2]) V. Meyer und W. Pemsel, diese Berichte **29**, 1411 (1896).

Dijodäthylen.

Bei der beschriebenen Darstellungsmethode der beiden Jodkohlenstoffe mittels Calciumcarbid und Wasser war in erster Linie die Entstehung von Dijodäthylen zu erwarten; das sich aus dem Carbid und Wasser entwickelnde Acetylen sollte unter Bildung des genannten Körpers Jod addiren. Diese Substanz ist von Sabanejeff[1]) durch längeres Einleiten von Acetylen auf alkohol-feuchtes Jod erhalten worden. Sie stellt ein weisses Krystallgemenge undeutlich ausgebildeter, ganz verfilzter, an Serpentinasbest erinnernder Nadeln dar, die, soweit man sehen kann, gerade Auslöschung zeigen; scharfe Krystallbegrenzung war nicht zu beobachten. Sehr bezeichnend ist die fadenförmige Krümmung und Biegsamkeit der einzelnen Stengel. Doppelbrechung ist schwach [D]. Die Substanz besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 73°. Mit Alkoholdämpfen ist sie leicht flüchtig.

Zum Vergleich wurde dieses Dijodäthylen, das jetzt mit Hülfe von Calciumcarbid als Acetylenentwickeler leicht zu gewinnen ist, dargestellt. Am bequemsten verfährt man so, dass man in einen grossen, unten möglichst weiten Erlenmeyer-Kolben 100 g fein zerriebenes Jod mit 200 g absolutem Alkohol übergiesst. Durch den den Kolben gasdicht verschliessenden Kork geht bis über die Oberfläche des Alkohols ein Glasrohr, das mit einem H. Bardeleben'schen oder einem ähnlichen Gasentwickelungsapparat, welcher nach Bedarf Gas liefert, verbunden ist. Der Kork wird auf den Kolben erst aufgesetzt, wenn der Kolben vollkommen mit Acetylengas gefüllt ist. Langsam absorbirt die Jodlösung das Acetylen, und nach drei bis vier Tagen ist die Einwirkung zu Ende. Man giesst den Kolbeninhalt, in dem grössere Mengen weisser Nadeln sich ausgeschieden haben, in Wasser, entfernt den letzten Rest Jod mit Natronlauge, filtrirt und krystallisirt die feste Masse, die sich ausgeschieden hat, aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt etwa 85 g. Bei der Herstellung des Acetylens empfiehlt es sich nicht, einen Kipp'schen Gasentwickelungsapparat zu verwenden, weil dieser durch die Reactionswärme leicht zum Springen gebracht wird; diese Gefahr ist bei der empfohlenen Vorrichtung nicht vorhanden, weil bei ihr die Masse durch das sie umgebende Wasser gekühlt wird.

Dass das Dijodäthylen zwei Wasserstoffatome enthält, wird leicht durch seine Ueberführung in das symmetrische Tetrachloräthan, resp. Tetrabromäthan gezeigt.

Ersteres erhält man durch Ueberleiten von Chlor über festes Dijodäthylen, das dabei zusammensinkt und schmilzt; das Reactionsproduct wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Aether

[1]) A. Sabanejeff, Annal. d. Chem. **178**, 118 (1875).

aufgenommen und getrocknet. Es siedet unter 757 mm Druck bei 148°.

Tetrabromäthan erhält man aus Dijodäthylen durch Uebergiessen mit Brom, wobei sich die Mischung stark erwärmt. Da der Versuch nur mit einer geringen Substanzprobe angestellt war, wurde der Siedepunkt des Präparates nach der trefflichen Siwoloboff'schen [1]) Methode ausgeführt; Tetrabromäthan zersetzt sich aber beim Sieden unter Atmosphärendruck; deshalb wurde die Siwoloboff'sche Methode für Verwendung bei geringerem Druck dadurch umgeändert, dass das Substanzgläschen mit einer Saugpumpe und Manometer verbunden wurde. So gelang es leicht, den Siedepunkt der wenigen Tropfen Substanz mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Es wurde gefunden 144° unter 41 mm Druck, während Anschütz [2]) 139° angiebt.

Es zeigte sich nun, dass von diesem wohl charakterisirten Dijodäthylen bei der Jod-Calciumcarbid-Reaction keine Spur entsteht, sondern nur die genannten Producte: Dijodacetylen und Tetrajodäthylen.

Chlorirung der beiden Jodkohlenstoffe.

Wird Dijodacetylen oder Tetrajodäthylen mit Chlor behandelt, so wird nicht nur Chlor addirt, sondern auch das Jod dadurch ersetzt, sodass man aus beiden Körpern dasselbe Hexachloräthan erhält. Zu diesem Zweck leitet man einen Strom trocknen Chlors über die festen Substanzen oder durch ihre Lösung in Chloroform. Nach Entfernung des überschüssigen Halogens mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln, die im zugeschmolzenen Röhrchen bei 186.5° schmelzen.

Analyse: Ber. für C_2Cl_6.

Procente: Cl 89.9.

Gef. » » 89.9, 90.0.

Bromirung der beiden Jodkohlenstoffe.

Dijodacetylen wird durch mehrtägiges Stehen neben Brom unter einer Glasglocke in Hexabromäthan übergeführt. Tetrajodäthylen ist widerstandsfähiger: es löst sich in reinem Brom auf und scheidet sich unersetzt daraus wieder ab. Um eine Bromirung zu ermöglichen, musste die Substanz mit Brom auf einem Wasserbad abgeraucht werden. Durch Auswaschen mit Natronlauge und Wasser wurde das Reactionsproduct gereinigt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

[1]) A. Siwoloboff, diese Berichte 19, 795 (1886).

[2]) R. Anschütz, diese Berichte 12, 2075 (1879).

Dabei erhält man farblose, wohl ausgebildete Krystalle, die dem rhombischen System angehören, mit den Formen $\infty \bar{P} \infty$, ∞P, $\breve{P} \infty$. Die Verticalaxe ist spitze Bisectrix, Doppelbrechung schwach. [D].

Die Krystalle schmolzen bei 210—215° unter Bromabspaltung.

Analyse: Ber. für C_2Br_6.

Procente:	Br	95.2.
Gef.	» »	95.3.

Es wurde der Versuch gemacht, aus Dijodacetylen durch gelinde Bromirung Additionsproducte herzustellen, wie Berend [1]) deren beschrieben hat. In der That wurden Brom- und Jod-haltige Producte, die als hübsche weisse Blättchen krystallisirten, erhalten; sie erwiesen sich jedoch als Gemische. Es gelang nicht, durch fractionirte Krystallisation reine Körper daraus zu isoliren.

Nitrotrijodäthylen, $CJ_2 : CJNO_2$.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Dijodacetylen hat Berend, wie er an der angegebenen Stelle beschreibt, einen Körper von der Formel $\begin{matrix} C_2HNO_2 \\ \cdot \\ C_2HJ \end{matrix} + J_2$ erhalten. Dieser Körper erwies sich als ausserordentlich zersetzlich, sodass er binnen einer Woche allen Stickstoff verlor.

Da Berend kein reines Ausgangsmaterial unter Händen gehabt hat, so schien es nicht uninteressant, seinen Versuch zu wiederholen, und in der That ergaben sich dabei erheblich abweichende Resultate, auch gelang es, die Constitution des Körpers klarzustellen.

Zur Darstellung wurde durch eine ätherische Lösung von Dijodacetylen während 5 Stunden ein nicht zu heftiger Strom salpetriger Säure, die aus Salpetersäure und Arsentrioxyd gewonnen wurde, geleitet, wobei der verdampfte Aether von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Bald nach Beginn des Einleitens färbte sich die Lösung durch ausgeschiedenes Jod dunkel und erwärmte sich schwach. Nach Beendigung wurde der Aether auf dem Wasserbad verdunstet; es blieben hellbraune Krystalle, zwischen denen deutlich dunkle Jodkrystalle zu erkennen waren. Das Jod wurde durch Waschen mit schwefliger Säure entfernt und das Präparat aus Chloroform, dem etwas Ligroïn zugesetzt wurde, krystallisirt; in Ligroïn ist der Körper schwer löslich. Zur völligen Reinigung wurde der Körper wieder gelöst, mit Thierkohle gekocht und nochmals auskrystallisirt. So entstanden citronengelbe seidenglänzende Nadeln mit rhombischem Querschnitt. Stets wurde gerade Auslöschung beobachtet. Wahrscheinlich gehören die Krystalle dem rhombischen System an [D].

Der Schmelzpunkt liegt bei 107°.

[1]) M. Berend, Ann. d. Chem. Pharm. 135, 260 (1865).

Analyse: Ber. für $C_2J_3NO_2$.

Procente: C 5.3, J 84.5, N 3.1.

Gef. » » 5.0, 5.1, » 84.8, 84.6, » 3.3, 3.2.

Das Molekulargewicht wurde aus der Siedepunktserhöhung einer ätherischen Lösung abgeleitet.

Ber. für $C_2J_3NO_2$ 451.

Gef. 456, 392, 398, 409.

Demnach liegt ein Mononitrotrijodäthylen vor.

Dieser Körper erwies sich als recht widerstandsfähig. Mit alkoholischem Kali oder alkoholischer Schwefelsäure erwärmt löst er sich auf und wird aus der Lösung durch Wasser unzersetzt wieder abgeschieden. Eine Abnahme des Stickstoffgehalts konnte selbst nach Monaten nicht bemerkt werden.

Bei seiner Bildung ist eine Molekel Dijodacetylen zerfallen und hat ein Atom Jod zum Aufbau der neuen Substanz geliefert; ausserdem hat sich Stickstoffdioxyd angelagert. Auf Grund dieser Ueberlegung wurde versucht, die Ausbeute dadurch zu erhöhen, dass während des Einleitens von salpetriger Säure ätherische Jodlösung zur Lösung gesetzt wurde. Der Erfolg war der gewünschte; aus 5 g Dijodacetylen wurden unter Zugabe von 2.5 g Jod 4.5 g des Nitrokörpers erhalten.

Für die krystallographisch-optische Untersuchung der gewonnenen Körper bin ich Herrn Prof. Deecke zu grossem Dank verpflichtet.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

218. O. Bleier: Ueber gasanalytische Apparate.

[V. Abhandlung[1].]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Um jeden Fehler durch Einschluss von Luftblasen bei Verbindung mit den in diesen Berichten **29**, 1762 beschriebenen Gaspipetten zu vermeiden, habe ich bei der in diesen Berichten **28**, 2423, Fig. 1 abgebildeten Gasbürette den Quetschhahn *a* durch einen Zweigweghahn ersetzt, dessen einfache Winkelbohrung bei entsprechender Stellung die Verbindung einer horizontal an den Hahnmantel angeschmolzenen Capillare mit dem Inneren der Bürette und mit einem oberhalb derselben befindlichen kleinen Becheraufsatz herstellt. Die Gaspipette wird entweder direct oder durch Vermittelung einer geraden Verbindungscapillare mit der horizontalen Capillare des Zweiweghahnes verbunden, und die Absorptionsflüssigkeit bis in den Hahnschlüssel hinein-

[1]) Vergl. diese Berichte **28**, 2423; **29**, 260, 1761; **30**, 697.

geführt, bevor man durch Drehung desselben die Verbindung zwischen Pipette und Bürette herstellt. Nach allen Absorptionen wird die Flüssigkeit wieder bis in den Hahnschlüssel hineingeführt, was mit Hülfe einer an dem Verbindungsschlauch angelegten Klemmschraube leicht bewerkstelligt werden kann. Soll statt Wasser Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt werden, so kann der Dreiweghahn *b* (loc. cit.) wegfallen und der Fassungsraum der Bürette ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit auf 25 ccm herabgesetzt werden, (bei normaler Länge). Dementsprechend werden auch die Gaspipetten verkleinert, so dass die Anwendung von Quecksilber in denselben keinerlei Unbequemlichkeit mehr bietet.

Da ein solcher Zweiweghahn die fehlerfreie Verbindung eines Messgefässes mit einer Gaspipette ermöglicht, so kann derselbe auch bei den Apparaten zur exacten Gasanalyse [1]) zur Verwendung kommen, indem er den oberen Abschluss der Messkugel bildet, wodurch Hempel's Apparate zur exacten Gasanalyse und deren Handhabung bedeutend vereinfacht werden: Die Quecksilberwanne fällt weg, und die Messkugel ist nicht mehr beweglich, sondern mit der Wasserwanne, in der sie sich befindet und dem Barometerrohr zu einem festen System verbunden.

Die Verbindung der Messkugel mit den Gaspipetten und das Ueberleiten des Gases erfolgt in derselben Weise, wie bei der oben beschriebenen Gasbürette, alles übrige nach W. Hempel's Vorschriften.

Wien, im Mai 1897.

---

219. W. Markownikoff: Bemerkungen zu Zelinsky's »Untersuchungen in der Hexamethylenreihe«.

(Eingegangen am 20. April.)

Zelinsky's Publication [2]) nöthigt mich hier zu einigen Bemerkungen, deren ich mich bis jetzt enthielt, obwohl in den letzten zwei Jahren Zelinsky eine ganze Reihe kurzer Mittheilungen veröffentlicht hat, die in den Kreis meiner Untersuchungen über cyclische Kohlenwasserstoffe — aus Naphta oder synthetisch dargestellt — greifen. Diese Untersuchungen waren schon seit mehreren Jahren das Thema meiner Arbeiten, ebenso wie der Arbeiten einiger meiner Schüler.

---

[1]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 2. Aufl., S. 48—71.

[2]) Diese Berichte **30**, 387.

Ich hatte mir vorgenommen, die ausführliche Publication des ganzen gesammelten Materials so lange aufzuschieben, bis die mich interessirenden Fragen genügend aufgeklärt wären, und ich glaubte, dass das jährliche Erscheinen kurzer Mittheilungen in den Berichten und hauptsächlich in den Protocollen der chem. Abth. der Mosc. Gesell. der Freunde der Naturwissenschaften, welche im Journ. der Russ. Ph.-Chem. Gesell. veröffentlicht werden, uns eine genügende Garantie liefern würde, um unsere Arbeiten ruhig fortsetzen zu können. So war es auch bis zum Erscheinen von Zelinsky's Publicationen.

Es ist leicht, sich zu überzeugen, dass Zelinsky's frühere Arbeiten die cyclischen Verbindungen nicht berührten. Denn die Andeutungen, welche er in seiner Abhandlung: »Ueber die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren und Dimethylpimelinsäuren« macht, kann man nicht als eine Untersuchung betrachten.

In dieser Abhandlung finden wir nur Folgendes [1]): »Bei wiederholter Destillation der beiden Dimethyladipinsäuren wird die Bildung kleiner Mengen einer öligen Substanz mit dem oben erwähnten Geruche (Mentholgeruch) bemerkbar. Höchst wahrscheinlich ist diese ölige Substanz nichts anderes als das Dimethylpentamethylenketon.« Dem könnte Zelinsky noch hinzufügen die von ihm auf der russischen Naturforscher-Versammlung gemachte kleine Mittheilung über die Identität der Korksäure mit einer der Dimethyladipinsäuren. Dabei äusserte er die Meinung, dass Suberon nichts anderes als symmetrisches Dimethylpentamethylenketon sei [2]). Dies war Alles, was Zelinsky vor seiner Uebersiedelung in das Mosc. Univers.-Laboratorium betreffs der cyclischen Verbindungen publicirt hatte. —

Es ist uns schmeichelhaft, dass Zelinsky dem Gebiet, worin wir arbeiteten, seine Thätigkeit zugewendet hat; aber dabei wäre es erlaubt zu wünschen, dass er in seinen Mittheilungen in richtigem Maasse darauf aufmerksam machte, was vor ihm in dem Laboratorium gethan wurde, in welchem er jetzt arbeitet. Die Resultate unserer Untersuchungen sowie die verschiedenen Schlussfolgerungen wurden ausführlich genug in den Sitzungen mitgetheilt.

In seiner Abhandlung: »Versuch einer Synthese von Naphtenen« [3]) sagt Zelinsky: »Ich zweifle nicht daran, dass dieses synthetische Dimethylhexamethylen identisch ist mit dem sogenannten α-Octonaphten von Markownikoff« und citirt dabei meine erste Arbeit über die Naphtene, welche im Jahre 1889 publicirt wurde, obwohl ich schon im Jahre 1892 das Octonaphten als *m*-Dimethylhexamethylen bezeichnete [4])

---

[1]) Diese Berichte 24, 4001.

[2]) Journ. russ. chem. Ges. 1890, 78.

[3]) Diese Berichte 28, 782.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. 45, 569.

und auch später in der Abhandlung: »Ueber die Derivate des Octonaphtens 1.3«[1]) dieselbe Meinung äusserte.

Beim Vergleich des spec. Gew. seines Kohlenwasserstoffes $0.7688\frac{19^0}{0^0}$ mit den von mir gefundenen citirt er meinen früher gefundenen Werth $D\frac{17^0}{17^0} = 0.7582$ und schliesst daraus, dass sein Product vollkommen rein war, während das meinige Beimischungen enthielt.

Ich habe aber später für eine sorgfältig gereinigte Substanz $D\frac{0^0}{0^0} = 0.7714$ angegeben, einen Werth, der dem von Zelinsky gefundenen sehr nahe steht[2]). Zelinsky erhielt seinen Kohlenwasserstoff mittels Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur, d. h. bei Bedingungen, die Zweifel erwecken, ob er wirklich »ein völlig einheitliches reines Präparat« hatte. Bei der Reduction von $C_8H_{15}J$ mit dem Zink-Kupfer-Paar habe ich 1.3 Dimethylhexanaphten erhalten, welches bei 118 bis 119° siedete (B = 738 mm) und $D\frac{0^0}{0^0} = 0.7733$, $D\frac{20^0}{0^0} = 0.7587$ besass.

In seiner letzten Arbeit[3]) citirt Zelinsky Kijner's Artikel[4]), ohne irgend eine Erwähnung von dessen Inhalt zu machen. In diesem Artikel führt aber Kijner ausführlich die Eigenschaften des Hexahydrobenzols an und kommt dabei zu dem Schlusse, zu dem Zelinsky erst jetzt gelangt, dass dieses »Hexahydrobenzol« mit Methylpentamethylen identisch sei. Kijner fügt hinzu, dass er die Absicht habe, seine Folgerungen noch durch neue Untersuchungen zu bestätigen, und am $\frac{5.}{17.}$ Februar, in der Sitzung der Chemischen Abtheilung, hat er über solche berichtet[5]). In seiner letzten Mittheilung über die Hexamethylenreihe führt Zelinsky beinahe dieselben Auseinandersetzungen an und kommt natürlicher Weise zu demselben Schlusse. — In dem Artikel: »Zur Kenntniss des Hexamethylens«[6]) weist Zelinsky darauf hin, dass das spec. Gew. »gerade eine wichtige Constante zur Klärung der Frage über die chemische Natur« der Poly-

---

[1]) Journ. russ. chem. Ges. 27, 2 (II). Vergleiche auch diese Berichte 20, 1850.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 45, 569.

[3]) Diese Berichte 30, 387. [4]) Journ. russ. chem. Ges. 1894, 375.

[5]) Wir entnehmen dem Protocoll Folgendes: »Zur Mittheilung von Markownikoff macht Kijner eine kurze Bemerkung über die Eigenschaften des von Markownikoff beschriebenen Kohlenwasserstoffs, welche denjenigen des Hexahydrobenzols sehr nahe kommen. Diese Thatsachen bestätigen die Ansicht des Verfassers über die Identität des Hexahydrobenzols mit Methylpentamethylen. [6]) Diese Berichte 28, 1022.

methylenkohlenwasserstoffe sei. Aber wenn er dieser Constante eine so grosse Bedeutung zuschreibt, was wirklich ganz richtig ist, so hätte er darauf hinweisen sollen, dass dies im Moskauer Laboratorium schon längst in Rücksicht genommen war; es wurde darüber wiederholt in den Sitzungen der chemischen Abtheilung gesprochen im Beisein Zelinsky's. Deshalb wird immer bei der Untersuchung flüssiger Körper das spec. Gew. genau bestimmt[1]) u. s. w.

In wie weit es wünschenswerth sei, dass in einem und demselben Laboratorium dasselbe Thema bearbeitet wird, beweist Zelinsky's letzte Publication, welche er etwa eine Woche später an die »Berichte« richtete, als ich in Moskau die Resultate, zu welchem ich nach derselben Methode gekommen bin, mitgetheilt habe[1]).

Moskau, $\frac{2.}{14.}$ April.

220. W. Markownikoff: Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf einige cyclische Verbindungen bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 20. April.)

Seit Berthelot's klassischen Untersuchungen über die reducirende Wirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur ist diese Methode wiederholt zur Hydrogenisation aromatischer Verbindungen benutzt worden. Ueber diese Reaction war man zu folgenden Anschauungen gekommen.

In den neuen, mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure gebildeten Substanzen behalten die Kohlenstoffatome denselben gegenseitigen Zusammenhang, den sie in der Muttersubstanz besassen, d. h. es tritt bei der Reaction keine Verschiebung der Kohlenstoffatome oder Isomerisation ein. Bei der Hydrogenisation der aromatischen Kohlenwasserstoffe resp. Phenole u. a. werden immer Moleküle gebildet mit derselben Zahl von Kohlenstoffatomen wie in der Muttersubstanz. Der ganze Mechanismus der Reaction wurde als eine einfache Addition von Wasserstoffatomen zu dem aromatischen Kern betrachtet, und die Reduction von gesättigten cyclischen Alkoholen resp. Jodiden als einfacher Ersatz des Hydroxyls resp. Jods durch Wasserstoff. Diese Ideen sind klar durch die Benennungen ausgedrückt wie: Hexahydrobenzol, Hexahydrotoluol, Tetrahydroterpen u. s. w. Es wurde vor-

[1]) Vergleiche z. B. Berkenheim, diese Berichte **25**, 698.

[2]) Zelinsky's Artikel hat kein Datum. Er ist von der Redaction mit $\frac{13.}{25.}$ Februar datirt.

ausgesetzt, dass Hexahydrobenzol ein cyclisches Hexamethylen, Hexahydrotoluol ein Methylhexamethylen sei u. s. w. Man kann aber schon in Berthelot's Untersuchungen einige Beispiele finden, welche Andeutungen für das Zerfallen der Moleküle geben. Aus Styrol erhielt er z. B. ausser $C_8H_{18}(C_8H_{16}?)$, auch Aethan und $C_6H_{14}(C_6H_{12}?)$[1]).

Da diese Reaction häufig in meinen Untersuchungen, so wie auch in den Arbeiten meiner Schüler angewendet war, so ist man schon längst in unserem Laboratorium auf Grund der gesammelten Beobachtungen zur Ueberzeugung gekommen, dass die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur durchaus nicht so einfach und so einförmig vor sich geht, wie es gewöhnlich angenommen wird. In Rücksicht auf Zelinsky's[2]) Arbeit über die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Chlorhexamethylen finde ich es nothwendig, die gesammelten Beobachtungen schon jetzt zusammenzufassen.

Den ersten interessanten Hinweis in dieser Richtung gab uns Orloff's Untersuchung über die Hydrogenisation des Terpens und des Cymols[3]). Orloff hat gefunden, dass Pinen mit stark concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 260—280° kein einheitliches Product giebt. Ausser einem Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ entsteht dabei als Spaltungsproduct Toluol, das mittels seiner Dinitroverbindung (Schmp. 71°) nachgewiesen wurde. Camphercymol gab noch überraschendere Resultate. Schon bei 170° bildete sich in reichlicher Menge ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, der mit russender Flamme brannte (Propan?), und der bei 105—115° siedende Theil des Reactionsproductes bestand hauptsächlich aus Toluol. Es ergab sich also, im Widerspruch mit früheren Angaben, dass Pinen und besonders Cymol bei hoher Temperatur mit Jodwasserstoffsäure einer mehr oder weniger bedeutenden Spaltung ihrer Moleküle unterliegen[4]).

Etwas später habe ich beim Triphenylmethan eine ebensolche tiefe Spaltung der Moleküle beobachtet. Dieser Kohlenwasserstoff gab bei 280° mit Jodwasserstoffsäure nur Benzol, Toluol und deren Hydrogenisationsproducte.

---

[1]) Jahresber. 1867, 345. Wie bekannt, äusserte Berthelot die Meinung, dass bei dieser Reaction immer entsprechende Paraffine — Hexan, Heptan u. s. w. erhalten werden.

[2]) Diese Berichte **30**, 387.

[3]) Journ. russ. chem. Gesellsch. 1888, 45. Diese Arbeit hatte den Zweck die damals interessante Frage aufzuklären, in wie weit die Hydroterpene in ihrem chemischen Verhalten der Naphtenen ähnlich oder davon verschieden sind.

[4]) Uebrigens erwähnt Berthelot, dass er mit Terpentinöl eine geringe Quantität eines Productes erhielt, welches unter 155° siedete. Bull. soc. Chim. t. II, 16.

Wir entnehmen noch ein interessantes Beispiel aus einer Arbeit über Campher [1]). Mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) auf 200° erhitzt, lieferte Campher ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Jodiden, die in den Grenzen von 43—190° siedeten. In dem niedriger siedenden Theile wurde Methyljodid und Isopropyljodid unzweifelhaft nachgewiesen. Die Fraction 150—175° enthielt noch andere Jodide, die bei dem Destilliren sich theilweise zersetzten. Der kohlenwasserstoffhaltige Theil der Reactionsproducte bestand aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, die in der Form von Nitroverbindungen entfernt werden konnten, und Naphtenen, C_nH_{2n}, die zwischen 100 und 190° siedeten.

Es gelang mir schon damals, ausser den Spaltungen der Moleküle auch Fälle der Isomerisation zu beobachten. Zum ersten Male wurde die Isomerisation unzweifelhaft bei der Untersuchung der Derivate des Suberons nachgewiesen [2]).

Es ergab sich, dass Suberyljodid mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 250° vollkommen seine Structur verändert und, statt Suberon (Heptamethylen) zu liefern, sich gänzlich in das sogenannte »Hexahydrotoluol« verwandelt. Diese Beobachtungen haben mich schon damals veranlasst, einige früheren Arbeiten über die Hydrogenisation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu wiederholen.

Die Beschreibung der erhaltenen Resultate hatte ich bis zur Publication meiner Untersuchungen über cyclische Kohlenwasserstoffe aufgeschoben; jetzt theile ich kurz die Resultate dieser Arbeiten mit, in soweit sie die discutirte Frage berühren.

Bei der Hydrogenisation des Toluols erhielt ich mit Beihülfe von H. Karpowitsch Resultate, die in folgender Weise zusammengefasst werden könnten: Die Zusammensetzung des Hydrogenisationsproductes verändert sich in Abhängigkeit von der Quantität der Jodwasserstoffsäure, der Dauer des Erhitzens und der Temperatur. Bei 34 Vol. Jodwasserstoffsäure (1.96), 1 Vol. Toluol und 50 Std. langem Erhitzen auf 280° begann das Product von 82° zu destilliren, und der Haupttheil siedete bei 94 — 98°. Bei 25 Vol. Jodwasserstoffsäure und 6-stündigem Erhitzen auf 250°, und dann 4-stünd. auf 250—280° fing das erhaltene Product bei der Dephlegmation bei 90° an zu sieden, und beinahe die Hälfte der Substanz bestand aus Toluol. Nach dem Entfernen der aromatischen Kohlen-

---

[1]) Die Untersuchung über die Einwirkung des Jodwasserstoffes auf Campher hat in unserem Laboratorium M. Gorbenko vor 4 Jahren angefangen, war aber genöthigt, seine Arbeit aufzugeben, ohne sie zu Ende geführt zu haben.

[2]) Darüber wurde kurz im Journ. für prakt. Chem. **46**, 104 und ausführlicher ib. **49**, 430 berichtet.

wasserstoffe, dem Sieden über Natrium und sechs Dephlegmationen wurden Fractionen erhalten: 89—93°, 93—96°, 96—98°; (über die Hälfte der ganzen Substanz) und 98—100° (sehr wenig) B = 764 mm. Die Fraction 96 – 98° hatte $D\frac{20^0}{0^0} = 0.7571$, übereinstimmend mit dem Werthe, welchen Lossen und Zander[1]) für Hydrotoluol gefunden haben, nämlich $D^{19^0}\left(\frac{19^0}{0}?\right) = 0.7587$.

Aus der Fraction 98 — 100° wurde nur ungefähr 1 g mit dem Sdp. 99—101° herausfractionirt. Dieses Product gab mit Brom und Aluminiumbromid eine grosse Menge des Pentabromtoluols, Schmp. 284°. Diese Reaction, die, wie ich früher angegeben habe[2]), dem Methylhexamethylen eigenthümlich ist, beweist, dass dieses Normalproduct der Hydrogenisation unzweifelhaft reichlich in der Fraction 99° bis 101° enthalten war. Die Hauptfraction 96—98° aber, welche für ein Hydrotoluol d. h. Methylhexamethylen gehalten wurde, enthält ausserdem wahrscheinlich noch ein weiteres Product der Isomerisation, das Dimethylpentamethylen, das bei 93°[3]) siedet. In der Fraction 82° bis 96° ist noch eine kleine Quantität der Zersetzungsproducte, d. h. Methylpentamethylen (Sdp. 71—72°) vorhanden, da sie sich zum Theil in Salpetersäure löste. Nachdem ich die Umwandlung der Hexamethylenverbindungen in das Methylpentamethylen dargethan hatte[4]), untersuchte ich in derselben Richtung auch die Heptanaphten- resp. Methylhexamethylenderivate.

Erhitzt man reines Heptanaphtenchlorid[5]) mit starker Jodwasserstoffsäure, so ist die Reaction schon nach 2 Stunden bei 235 — 245° beendigt. Es wurden 8 g mit 10 Vol. Jodwasserstoffsäure (1.96) 12 Stunden bei 250° erhitzt. In beiden Fällen entstanden Producte, die allen Eigenschaften nach dem aus Toluol erhaltenen gleich waren. Der Kohlenwasserstoff fängt an bei 90° zu sieden und der Haupttheil siedete bei 97—102°, dann gehen die höher siedenden Condensationsproducte über. Das ganze bis 125° siedende Destillat wurde mit rother Salpetersäure bearbeitet, wobei sich etwa 27 pCt. lösten. Beim Dephlegmiren über Natrium ging das gereinigte Product fast ganz von 90 — 103° über. Bei dem zweiten Fractioniren wurde ge-

---

[1]) Ann. d. Chem. **225**, 109.

[2]) Ueber die Reaction der Hexamethylenkohlenwasserstoffe mit Br und $AlBr_3$ sagt Zelinsky: »Die Reaction, die zuerst von Gustavson für echte (?) aromatische Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen wurde«. Man könnte denken, dass sie für die cyclischen Kohlenwasserstoffe von Zelinsky gefunden wäre. Diese Berichte **28**, 782.

[3]) Diese Berichte **29**, 403.

[4]) Vergleiche die folgende Abhandlung.

[5]) Das Chlorid wurde aus Heptanaphten, Sdp. 100 — 102° dargestellt. Es siedet bei 157—159°.

sammelt: 1) bis 99°, 2) ca. 99—101°. Der kleine Rest ging vollständig bei 101—108° über und verwandelte sich mit Brom und Aluminiumbromid in Pentabromtoluol.

Die Fraction 99—101° (B=731 mm) besass also, nach dem Barometerstand corrigirt, den Sdp. etwa 100—102°; ihr spec. Gew. $D\frac{0^0}{0^0}$ =0.7623; $D\frac{20^0}{0^0}$ = 0.7430. Das war echtes Hydrotoluol oder Heptanaphten. Der bis 99° siedende Theil ging bei nochmaligem Dephlegmiren fast ganz bei 92—94° über und hatte das spec. Gew. $D\frac{0^0}{0^0}$ = 0.7763, $D\frac{20^0}{0^0}$ = 0.7561. Zelinsky hat für sein Dimethylpentamethylen den Sdp. 92—94° und spec. Gew. $D\frac{20^0}{4^0}$ = 0.7543 angegeben.

Nachdem die Isomerisation des Hexamethylens in Methylpentamethylen nachgewiesen ist, wird eine Umwandlung von Methylhexamethylen in Dimethylpentamethylen sehr wahrscheinlich. Im Widerspruch mit einer solchen Vermuthung steht zwar die von Zelinsky behauptete Eigenschaft des Dimethylpentamethylens, sich in starker Salpetersäure zu lösen. Bis jetzt besitzen wir aber kein Muster zum Vergleich, da Zelinsky's Dimethylpentamethylen bei hoher Temperatur mit Jodwasserstoffsäure erhalten ist und deshalb keine Garantie der Homogenität bietet.

Auffallend ist auch ein etwas höheres specifisches Gewicht der Fraction 92—94° im Vergleich mit der von 99—101°.

Es ist jedenfalls aus dem Obengesagten zu schliessen, dass die Heptanaphtenverbindungen mit Jodwasserstoff bei hoher Temperatur einer partiellen Umwandlung unterliegen. Gleichzeitig wurde auch die Hydrogenisation der drei Xylole untersucht. Bei der Untersuchung des *o*- und *p*-Xylols haben mir die Herren Retzoff und Krascheninnikoff Beistand geleistet. Der allgemeine Gang der Untersuchung war folgender. Nach dem Erhitzen eines Xylols mit 20 Vol. gesättigtem Jodwasserstoff auf 265—280° wurde das Product fractionirt und auf die Spaltungsproducte (Benzol und Toluol) geprüft. Nach dem Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte wurde das auf diese Weise von aromatischen Verbindungen befreite Product sorgfältig dephlegmirt, und die verschiedenen Fractionen auf das Verhalten zu rother Salpetersäure beim Erkalten geprüft und wieder fractionirt. Alle drei Xylole verhalten sich ganz ähnlich und geben als Spaltungsproducte Toluol in ziemlicher Menge. Benzol wurde nur in kleineren Quantitäten bei Hydrogenisation von *m*- und *p*-Xylol beobachtet. In dem von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreiten Theile findet man immer Fractionen, die ihren Eigenschaften nach sich dem sogenannten Hexahydrotoluol völlig analog verhalten, d. h. sie bestehen aus einem Gemenge von Methylcyclohexan und methylirten Pentamethylenen.

Nach dem Behandeln mit Salpetersäure geben *o*- und *m*-Xylol als Hauptproduct der Reaction einen bei 118—120° siedenden Kohlenwasserstoff, der mit Brom und Aluminiumbromid in das Tetrabrom-*p*-xylol übergeht. Sein spec. Gew. ist $D\frac{0}{0} = 0.7763$, $D\frac{20}{3} = 0.7606$.

Ihren Siedetemperaturen und dem spec. Gew. nach könnte man die aus *o*- und *m*-Xylol entstehenden Kohlenwasserstoffe als identische betrachten[1]). Dafür spricht auch die Umwandlung beider Substanzen in Tetrabrom-*p*-xylol. Da aber diese letztere Reaction manchmal mit einer Verschiebung der Methylgruppe verbunden ist, so kann sie zur Entscheidung der Frage wenig Dienste leisten. Die Wanderung der Methylgruppen könnte auch unter dem Einflusse von Jodwasserstoff und hoher Temperatur geschehen. Obgleich wir jetzt keine genaueren Kenntnisse darüber besitzen, in wie weit Stellungs-Isomerie bei den Dimethylcyclohexanen in physikalischen Constanten ausgedrückt ist, so scheint es mir, dass bei solchen Isomeren ein nachweisbarer Unterschied in ihren Sdp. und spec. Gew. existiren sollte.

Um eine klare Vorstellung darüber zu gewinnen, wie und wann die verschiedenen Substanzen gebildet worden sind, die wir bei den Reactionen mit Xylolen gefunden haben, ist es nur noch nothwendig, die Einwirkung von Jodwasserstoff auf fertig gebildete Octonaphtenverbindungen zu erforschen. Dies wurde für *m*-Dimethylcyclohexanchlorid ausgeführt.

Reines $C_6H_9Cl(CH_3)_2$, Sdp. 173—175°, wurde mit 10 Vol. Jodwasserstoff (1.96) 10 Std. auf 250—260° erhitzt, obwohl der erste Versuch gezeigt hatte, dass schon nach 1½ Std. das gesammte Chlorid bei 200—230° sich in die Kohlenwasserstoffe verwandelt. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe siedeten mit Dephlegmator von 90—123°, hauptsächlich bei 117—119°. Dem in Reaction genommenen Chlorid entspricht ein Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 118—119°. Die Entstehung von niedriger siedenden Producten ist auch hier den Spaltungen und Isomerisationen zuzuschreiben. Man kann sogar behaupten, dass die Umwandlungen bis zur Bildung von Methylpentamethylen gegangen sind, da bei der Bearbeitung des ganzen, bis 127° gesammelten Theiles mit Salpetersäure etwa 20 pCt. in Lösung gingen. Die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe gaben nach zweimaliger Dephlegmation über Natrium Fractionen: 1) 108—117° (sehr wenig); 2) 117 bis 119° (Haupttheil); 3) über 119° (sehr wenig). Die Fraction 117 bis 119° bei B = 738 mm hat das spec. Gewicht. $D\frac{0^0}{0^0} = 0.7689$,

[1]) Durch Reduction des *m*-Dimethylhexamethylenjodids mit Zink und Salzsäure habe ich neulich den entsprechenden Kohlenwasserstoff dargestellt, Sdp. 118—119°; (B = 738 mm), spec. Gew. $D\frac{0^0}{0^0} = 0.7737$; $D\frac{20^0}{0^0} = 0.7587$, welchen ich als reinen betrachte.

welches dem für *m*-Dimethylcyclohexan gefundenen $D\frac{0^{\circ}}{0^{\circ}} = 7737$ fast gleich ist.

Zu den angeführten Beispielen der Spaltungen und Isomerisationen unter dem Einflusse des Jodwasserstoffs und hoher Temperatur kann man noch hinzufügen, dass M. Konowaloff[1]) bei der Hydrogenisation des Pseudocumols ein Product erhalten hat, dass ausser seinem Haupttheil — Nononaphten 1. 2. 4. resp. 1. 2. 4-Trimethylcyclohexan — noch Kohlenwasserstoffe enthielt, die von 80° zu sieden anfingen.

Tschitschibabin[2]) fand, dass das Propylbenzol durch Hydrogenisation bei 270—280° grösstentheils gespalten und nur ein Viertel davon in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{18}, Sdp. 140—142°, verwandelt wird.

Im nächsten Artikel werden die Umwandlungen besprochen, welche Amido- resp. Chlor-Hexanaphten mit Jodwasserstoff bei 250° erleiden, indem sie in isomeres Methylpentamethylen übergehen.

Was die Pentamethylenderivate anbelangt, so kann man im Augenblicke nur wenige Beispiele anführen, wo die chemischen Processe vor uns in einem genügend klaren Lichte erscheinen. Mit β-Amidomethylpentamethylen und dem entsprechenden Jodid

$$\begin{matrix} CH_3\,.\,CH_2\,.\,CH_2 \\ \dot{C}H_2\,.\,CH_2 \end{matrix} > CHJ,$$

bei einer nicht über 250° reichenden Temperatur verläuft die Reaction ohne Complication, ausser der Bildung einer geringen Menge von Condensationsproducten. Es wird ein reiner Kohlenwasserstoff erhalten, der sich vollkommen identisch mit dem Methylpentamethylen erwies. Das tertiäre Amin, $\begin{matrix} .\,CH_2 \\ .\,CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$, erleidet aber unter denselben Bedingungen eine weit tiefere Umwandlung, indem es sogar in eine Verbindung mit offener Kette übergeht. Mit Dimethylpentamethylen geht die Reaction wie es scheint ganz anders. Nach Zelinsky's und Stud. Rudzsky's[3]) Untersuchungen gab das von ihnen erhaltene Jodid $C_5H_7J(CH_3)_2$ mit Jodwasserstaff bei 220° ein Kohlenwasserstoffgemisch, dessen Siedepunkt unter 92° begann und bis 250° heraufstieg. Wenn die ursprüngliche Substanz dieser Chemiker genügend rein war, so deutet die Bildung niedriger siedender Producte wieder auf Spaltung und Isomerisation hin.

Die Condensationsproducte entstehen, wie mehrfach erwähnt wurde, immer, wenn die Bedingungen der Reaction zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen günstig sind. Sie bestehen hauptsächlich aus zwei- und drei-fach polymerisirten Naphtylenen, C_nH_{2n-2}.

---

[1]) Dissertation **1889**, S. 119. [2]) Journ. russ. chem. Ges. **1894**, 4.

[3]) Diese Berichte **29**, 403.

Im Lichte der angeführten Beobachtungen und allgemeinen Betrachtungen erscheinen die Reactionen mit Jodwasserstoff denen mit Schwefelsäure und besonders Aluminiumchlorid analog, die bei aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet wurden. Die Methylradicale werden theils abgespalten, theils umgestellt, theils aufgehäuft. Schematisch kann man eine solche Reaction, z. B. für eines der Xylole in einer Gleichung, wie folgt, ausdrücken:

$$3\,C_6H_4(CH_3)_2{}^{1.3} = C_6H_5\,.\,CH_3 + C_6H_3(CH_3)_3 + C_6H_4(CH_3)_2{}^{1.4}.$$

Bei den gesättigten cyclischen Verbindungen sind aber noch einige ihnen eigenthümliche Bedingungen vorhanden, die in der Zusammensetzung ihrer Kerne liegen und bedeutend complicirteren Reactionen Platz geben können. Wir wissen jetzt z. B., dass Heptamethylenderivate sich in Methylhexamethylenderivate verwandeln können; diese letzteren gehen aber ihrerseits in Pentamethylenverbindungen über. Z. B.:

$$2\,(CH_2)_7 = C_6H_{11}\,.\,CH_3 + C_5H_8(CH_3)_2$$

Nebenbei kann sich auch die Reaction in einer anderen Richtung vollziehen.

$$2\,(CH_2)_7 + 4\,H = C_6H_{12} + CH_4 + C_5H_9\,.\,CH_3 + CH_4$$

Für ein Dimethylcyclohexan ist eine Complication folgender Art möglich:

$$4\,C_6H_{10}(CH_3)_2{}^{1.2} + 2\,H = C_6H_{10}(CH_3)_2{}^{1.3} + C_6H_{11}\,.\,CH_3 + C_6H_9(CH_3)_3 + C_5H_8(CH_3)_2 + CH_4.$$

Es sei noch erlaubt, zwei Schlussfolgerungen aus den gemachten Beobachtungen anzuführen: 1) die complicirten Seitenketten werden leichter, als das Methyl abgespalten, 2) die polymethylirten cyclischen Verbindungen werden desto leichter einer Abspaltung unterliegen, je mehr Methylgruppen sie enthalten.

Die angeführten Thatsachen erlauben auch noch eine Frage zu beantworten, nämlich: in welchem Moment der Hydrogenisation die Spaltungen und Isomerisationen auftreten. Das Auftreten des Benzols bei der Reaction mit *m*-Xylol, sowie des Toluols mit Cymol und den drei Xylolen und die Bildung der Methyl- und Isopropyl-Jodide aus Campher bei 200° zeigen, dass eine Spaltung eintritt, bevor noch die Hydrogenisationsproducte gebildet sind.

Es ist interessant zu erforschen, ob die schon fertig gebildeten Polymethylenkohlenwasserstoffe einer Isomerisation unterliegen. Ich hoffe, diese Frage im nächsten Semester beantworten zu können.

Moskau, $\frac{2.}{14.}$ April 1897.

221. W. Markownikoff: Ueber Methylcyclopentane verschiedenen Ursprungs und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 20. April.)

Die vor zwei Jahren angefangene Untersuchung hatte zum Zwecke, ein unzweifelhaft reines Methylpentamethylen darzustellen, um seine Eigenschaften kennen zu lernen und zu gleicher Zeit aufzuklären, ob dieser Kohlenwasserstoff nicht den Kern der Moleküle einiger mich interessirender Verbindungen bildet. In Untersuchung wurde deshalb genommen:

1) Die Säure $C_6H_{11} . CO_2H$, welche von Aschan aus kaukasischer Naphta erhalten und anfangs von ihm für die Hexamethylencarbonsäure gehalten wurde, deren Structur aber bis jetzt unerklärt ist.

2) Kohlenwasserstoffe, die aus kaukasischer Naphta erhalten wurden und bei etwa 70^0 siedeten.

3) Die Isomerisationsproducte der Hexamethylenderivate.

Das angedeutete Programm ist nur in einigen Theilen ausgeführt, aber die erhaltenen Resultate erwecken genügendes Interesse, um sie zu veröffentlichen; da die Untersuchungen über Methylcyclopentan noch fortgesetzt werden, so möchte ich wünschen, sie ungestört zu Ende führen zu können.

Methylcyclopentan. Ueber diesen Kohlenwasserstoff machen Freer und Perkin jun. nur kurze Angaben; sie theilen nämlich nur den Siedepunkt $70-71^0$[1]) ihres synthetischen Productes mit.

Im Februar des vergangenen Jahres habe ich mit M. Konowaloff[2]) diesen Kohlenwasserstoff dargestellt, von einer reinen β-Methyladipinsäure ausgehend. Es wurde gefunden, dass diese Säure, mit Natronkalk nach Semmler destillirt, ein Product giebt, welches Ketone enthält, die von $95-146^0$ siedeten. Dieselben wurden vermittelst doppeltschwefligsauren Natriums ausgeschieden und sorgfältig fractionirt. Das reine Keton siedet bei 143.5^0 (B = 738.5); $D^{0^0}_{0^0} = 0.9314$, $D^{20^0}_{0^0} = 0.9144$. Der daraus bereitete β-Alkohol, Sdp. $150.5-151^0$ gab mit Jodwasserstoff (1.96) bei 210^0 einen Kohlenwasserstoff, welcher bei $71.5-72^0$ (B = 742) siedete. Spec. Gew. $D^{0^0}_{0^0} = 0.76829$, $D^{20^0}_{0^0} = 0.7508$.

Die Analyse gab C 85.65 pCt, H 14.31 pCt; die Theorie fordert C 85.71 pCt, H 14.29 pCt.

Derselbe Kohlenwasserstoff wurde dann von mir durch Reduction des Jodids $\beta C_5H_8J(CH_3)$, Sdp. $177-179^0$ mit dem Zinkkupferpaar erhalten. Das Product, von dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe befreit, siedete bei $71-72^0$, B = 755 mm. $D^{0^0}_{0^0} = 0.76641$.

[1]) Journ. Chem. Soc. 53, 214.

[2]) Journ. Russ. Ph.-Ch. Ges. 28, 125 (II).

Bei dem Erhitzen des Amido-β-methylpentamethylens mit Jodwasserstoff (1.96) auf 250° wurde auch derselbe Kohlenwasserstoff erhalten, der ohne Rückstand bei 70—72.5° siedete; $D_0^0 = 076615$, $D_0^{20} = 0.7508$.

Reines Methylpentamethylen besitzt den Geruch von reinem Benzin; durch Beimischung hochsiedender Producte erhält es aber den Geruch des Petroleums. Es färbt sich mit Bromdämpfen. Eine Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure wirkt schwer darauf ein, sogar bei der Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffes. Aber rothe Salpetersäure reagirt beim Schütteln sehr stark darauf unter Erhitzung und Entwickelung einer grofsen Menge gasförmiger Producte, so dass bei der Reaction mit wenigen Gramm des Kohlenwasserstoffes die Flüssigkeit aus dem Kolben herausgeschleudert wird. Als Oxydationsproduct erscheint hier vorzugsweise Essigsäure. Bei 115—120° mit Salpetersäure, spec. Gew. 1.075, wird hauptsächlich das tertiäre Nitroproduct erhalten und zweibasische Säuren, die noch nicht untersucht worden sind.

Mit Brom und Aluminiumbromid entsteht ein krystallinischer unbeständiger Körper mit dem Schmp. 120—121° Die Verbindung ist wahrscheinlich mit derjenigen identisch, welche Kijner aus »Hexahydrobenzol« erhalten hat, mit dem Schmp. 124—125°, sowie auch mit der Substanz, die ich neulich aus Hexanaphten, resp. Hexamethylen auf dieselbe Weise dargestellt habe. Die Krystalle schmolzen bei 121—124° oder bei 124—125° und enthielten 88.53 pCt. Brom, was der Formel $C_7H_5Br_7$ entspricht, die 87.92 pCt Brom fordert. Das ist ein weiteres interessantes Beispiel der Isomerisation des Hexamethylens zu Methylpentamethylen.

Kohlenwasserstoff aus kaukasischer Naphta. Schon längst wurde aus dem Naphtakohlenwasserstoffe mit dem Sdp. 69 bis 71° ein Chlorid erhalten, welches die Zusammensetzung $C_6H_{11}Cl$ hatte. Die weiteren Untersuchungen wurden von mir und M. Konowaloff mit Beihülfe des Stud. Miller fortgesetzt.

Bei der Forsetzung dieser Arbeit erhielt ich aus der tertiären Nitroverbindung resp. dem Amin, Sdp. 114 [1]), einen krystallinischen Alkohol, der etwa bei 136° siedete, und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{10}, Sdp. 73—74°.

Beim Erhitzen mit starkem Jodwasserstoff gab das Amin viel Condensationsproduct und einen Kohlenwasserstoff, der bei 68—73° siedete und das spec. Geicht $D_0^0 = 0.7455$, $D_0^{20} = 0.7268$ besass. Er rea-

[1]) Diese Berichte **28**, 1234. Wir haben schon damals angekündigt, dass zur Aufklärung der Frage, ob wir es hier mit Methylpentamethylenderivaten zu thun haben, wir auch mit der Darstellung des synthetischen Methylpentamethylens aus β-Methyladipinsäure, sowie auch nach anderen Methoden, beschäftigt sind.

girte heftig mit conc. Salpetersäure, aber etwa die Hälfte blieb darin ungelöst. Alle diese Eigenschaften deuten auf das Vorhandensein von einer ziemlichen Menge Hexan in den Reactionsproducten hin.

Gleizeitig mit tertiärem Nitroproduct erhielt man, obgleich in kleinerer Menge, auch eine secundäre Nitroverbindung, die bei der Reduction ein Amin gab, welches bei 120—122° siedete (hauptsächlich von 120—121°) und das spec. Gewicht D $\frac{0^\circ}{0^\circ}$ = 0.8179, D $\frac{20^\circ}{0^\circ}$ = 0.8006 hatte. Sein Chlorwasserstoffsalz trocknet zu einer vaselinartigen Masse ein, die nur Spuren von Krystallisation zeigte.

$(C_6H_{11}.NH_3Cl).2PtCl_4$ ist ziemlich leicht in Wasser löslich, besonders in heissem; aus ungesättigter heisser Lösung scheidet es sich in Dendriten aus, die aus mikroskopischen dunkelgelben Nädelchen gebildet sind. Das getrocknete Salz ist wenig und langsam in kochendem Alkohol löslich und nach Abkühlen der Lösung scheidet es sich nicht wieder aus. Es zersetzt sich beim Schmelzen.

$C_6H_{11}.NH_3Cl.AuCl_3 + H_2O$ (?) löst sich leicht in Wasser und krystallisirt aus heissen Lösungen in feinen, blassgelben, glänzenden Blättchen. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Die Säure $C_6H_{11}.CO_2H$ wurde in ihr Amid übergeführt, und daraus das Amin $C_6H_{11}.NH_2$ erhalten. Es siedete bei 120—121° (B = 734 mm); spec. Gewicht D $\frac{0}{0}$ = 0.8189, D $\frac{20}{0}$ = 0.8025. Die vergleichenden Untersuchungen der Salze dieses Amins, die bei genau denselben Bedingungen ausgeführt wurden, wie es bei dem oben beschriebenen secundären Amin geschah, ergeben völlige Identität ihrer Eigenschaften, mit dem einzigen Unterschied, dass das Golddoppelsalz niemals in Blättchen erhalten wurde, sondern immer in einfachen oder platten Nädelchen. Dies veranlasst uns, im Augenblick die beiden Amine als identisch zu betrachten. Aschan's Säure ist also eine Methylpentamethylencarbonsäure. Gegenwärtig ist die 1.2-Methylpentamethylencarbonsäure von Perkin jun. und Kollman[1]) bekannt, aber ihr Sdp. 219—219.5° und D $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ = 1.0205 unterscheiden sich von den Werthen, die wir für die von uns untersuchte Säure gefunden haben, nämlich Sdp. 215—216° (B=746 mm) D $\frac{18^\circ}{18^\circ}$ = 0.9567. Mit der Säure 1.2 ist wahrscheinlich diejenige von Demianoff identisch; Sdp. 216—219° D $\frac{18.5^\circ}{18.5^\circ}$ = 1.015. Was aber Euler's[2]) Säure 1.3 d. h. β-Methylpentamethylencarbonsäure, anbelangt, so zweifelt Euler selbst an der Gleichartigkeit seines Präparates, das »nahe um 220°« siedete.

---

[1]) Diese Berichte **21**, 739. Journ. Chem. Soc. **1**, 888.

[2]) Diese Berichte **28**, 2952.

Für Aschan's Säure bleiben somit nur zwei Formeln 1.3 und 1.1,

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CH . CO_2H \quad \text{und} \quad \begin{matrix} . CH_2 \\ . CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$$

zur Auswahl. Die Säure 1.3 sollte in ein secundäres Amin übergehen:

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CH . CO_2H \longrightarrow \begin{matrix} . CH_2 \\ . CH_2 \end{matrix} > CH . CO NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} . CH_2 \\ . CH_2 \end{matrix} > CH . NH_2 .$$

Für dieses Amin haben wir Sdp. 124° und spec. Gewicht $D \frac{0}{0} = 0.8594$ beobachtet, was nicht mit den Werthen zusammenfällt, welche wir für das Amin aus Aschan's Säure gefunden haben[1]).

Die Formel 1.1 ist wenig wahrscheinlich, da eine Säure von solcher Structur eine bedeutend niedrigere Siedetemperatur haben sollte, als die Säure 1.2; auch sollte das ihr entsprechende tertiäre Amin bei einer niederen Temperatur sieden, als es wirklich von mir und M. Konowaloff beim tertiären Amin des Methylpentamethylens beobachtet wurde. Es bleibt noch die Möglichkeit, dass Aschan's Säure eine stereoisomere Form von der Säure 1.2 vorstellt.

Methylpentamethylen aus Hexamethylen[2]).

Die bei den Untersuchungen der Einwirkung des Jodwasserstoffs gesammelten Beobachtungen sprachen sehr zu Gunsten der Ansicht, dass das »Hexahydrobenzol« nichts anderes als Methylpentamethylen sei; deshalb wurde es interessant, das Verhalten des Jodwasserstoffs zu reinen Hexamethylenderivaten aufzuklären, unter den Bedingungen, bei welchen Hexahydrobenzol dargestellt wird. Die von uns erhaltenen Resultate haben die Vermuthung vollkommen bestätigt.

Die Versuche wurden mit Amido- und Chlor-Cyclohexan ausgeführt. Amidonaphten giebt die besten Resultate, wenn es mit verdünntem Jodwasserstoff längere Zeit auf 250° erhitzt wird, rauchender Jodwasserstoff veranlasst die Bildung von Condensationsproducten. Der mit Wasserdämpfen abdestillirte Kohlenwasserstoff ging hauptsächlich bei 70—76° über; der Rückstand siedete bis 82°, und es blieben noch etwas höher siedende Producte zurück. Bei nochmaligem Fractioniren des bei 70—76° gesammelten Theiles siedete er fast vollständig bei 70—73°; sein spec. Gewicht war $D \frac{0}{0} = 0.7600$, also nur wenig nie-

[1]) Semmler hat das β-Amin aus dem 1.3-Ketoxim dargestellt, aber nur den Sdp. ca. 42° unter 12 mm Druck angegeben, diese Berichte **25**, 3519.

[2]) $\frac{5.}{17.}$ Februar in der Sitz. der Chem. Abth. d. Mosk. Ges. mitgetheilt.

driger, als es für das reine Methylpentamethylen gefunden war. Der Kohlenwasserstoff reagirte mit Salpetersäure ebenso wie »Hexahydrobenzol« und Methylpentamethylen. Es blieb kein Zweifel, dass bei den angegebenen Bedingungen eine Isomerisation eingetreten war, was auch durch folgende Untersuchungen bestätigt wurde.

20 g reinen Chlorhexamethylens wurden 11 Stunden lang mit 5 Volumen Jodwasserstoff (1.96) und etwas rothem Phosphor auf 250° erhitzt. Es wurde 10 g Kohlenwasserstoff statt der berechneten 14 g gebildet. Bei der Dephlegmation wurden 7.5 g bis 95° siedende Producte erhalten. Der Rückstand wurde stark bräunlich und erinnerte der Farbe und dem Geruche nach an rohe Naphta; er siedete bis ca. 250°. Der niedrig siedende Theil gab nach zweimaligem Dephlegmiren über Natrium ein Product mit dem Sdp. 70—73° und spec. Gewicht $D_{0}^{0} = 0.7601$. Der Kohlenwasserstoff löste sich fast vollständig in starker Salpetersäure und gab mit verdünnter Säure hauptsächlich ein tertiäres Nitroderivat. Die etwas niedrigeren Werthe für das spec. Gewicht sowie auch für den Sdp. sind einer kleinen Beimengung von Hexan zuzuschreiben. Dadurch wurde die Vermuthung Kijners[1]) über die Identität des Hydrobenzols und des Methylpentamethylens experimentell vollständig bestätigt.

Das Erhitzen von Amidohexanaphten mit einem Ueberschusse rauchender Salzsäure auf 250° gab keine Anzeichen für die Bildung des Kohlenwasserstoffes. Nach Abdampfen der Säure blieb ein Salz, welches den Schmelzpunkt des salzsauren Amidohexamethylens, 197°, besass.

Bei dem 14-stündigen Erhitzen von reinem Chlorcyclohexan in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre auf 250—270° wurde auch keine Isomerisation beobachtet. Es trat eine theilweise Dissociation ein unter Bildung eines Naphtylens C_6H_{10} und Chlorwasserstoff; über die Hälfte des Chlorids blieb unverändert. Es ist daraus zu schliessen, dass eine hohe Temperatur allein, sowie auch mit Hülfe von Salzsäure keine isomerisirende Wirkung auf Hexamethylenverbindungen ausübt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Moskau, $\frac{2.}{14.}$ April 1897.

---

[1]) Journ. russ. chem. Ges. **1894**, 375.

222. J. Alfred Mjöen: Ueber die Polymethacrylsäure.

[Mittheilung aus dem I. chem. Univ.-Laborat. Leipzig.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

A. Darstellung aus der beim Verseifen von Römisch-Camillenöl gewonnenen Methacrylsäure.

Die Umwandlung der flüssigen Methacrylsäure in ein weisses, amorphes Pulver, welche bei verschiedenen Gelegenheiten beobachtet worden ist[1]), findet nicht nur statt, wenn die betreffende Säure mit Wasserdämpfen überdestillirt wird oder mit Salzsäure in Berührung kommt, sondern es erleidet auch fast reine Methacrylsäure diese Veränderung von selbst nach längerem Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Hr. Professor Wislicenus, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit unternahm, besass mehrere Flaschen solcher Methacrylsäure, die durch längeres Stehen — über ein Jahr — zum grossen Theil in die weisse, amorphe Modification umgewandelt war.

Dieses Gemisch wurde durch Absaugen und Waschen mit Aether zum grössten Teil von der noch unveränderten flüssigen Säure befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die weisse amorphe Substanz zur Reinigung in Alkohol von 99.8 pCt. gelöst und mit wasserfreiem Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt. Auf diese Weise erhielt ich die Polymethacrylsäure als ein leichtes, flockiges, amorphes, weisses Pulver.

Das Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit reinem Aether hat hauptsächlich den Zweck, alles Wasser zu entfernen, und nur, wenn dies gelingt, kann man die polymere Säure als ein flockiges, leichtes Pulver gewinnen.

Die Elementaranalyse der Säure ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_2$.

Procente: C 55.81, H 6.97.

Gef. » » 55.99, 55.75, » 7.01, 7.04.

Zur Controlle wurde ausserdem die Säure mit zehntel-normaler Kalilauge titrirt; zu diesem Zweck in einem kleinen Ueberschuss zehntel-normaler Kalilauge gelöst und mit zehntel normaler Salzsäure zurücktitrirt. Sehr scharf war der Neutralisationspunkt nicht.

	Die wasserfreie Säure	In $\frac{n}{10}$ KOH gelöst	In $\frac{n}{10}$ HCl zurücktitrirt	Gebraucht	Berechnet
1.	0.243 g	30 ccm	1.8 ccm	28.2 ccm	28.3 ccm
2.	0.215 g	30 ccm	4.9 ccm	25.1 ccm	25.0 ccm

[1]) Ann. d. Chem. **188**, 47; **195**, 82 u. 92; **200**, 65; Paul, Dissertation Tübingen 1876.

Es ergiebt sich daraus, dass die Polymethacrylsäure $n\,C_4H_6O_2$ n-basisch ist.

B. Darstellung der polymeren Methacrylsäure aus Citronensäure.

Aus Citronensäure stellte ich die Methacrylsäure nach dem Verfahren von Paul mit einigen kleinen Aenderungen her.

Bromwasserstoffsäure wurde benutzt zur Ueberführung des Citraconsäureanhydrids in Citrabrombrenzweinsäure. Chlorwasserstoffsäure wurde auch versucht, aber mit weniger Erfolg.

Zur Polymerisirung der Methacrylsäure wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Im geschlossenen Rohre bei 130—140° verwandelte sich fast das ganze Quantum in eine feste porcellanartige Masse, mit der gleichen Menge Eisessig oder Salzsäure erhitzt ebenfalls. Die amorphe Masse haftete fest an den Wänden, löste sich schwer in Alkohol und konnte selbst mit Ammoniak schwer entfernt werden. Durch Erhitzen am Rückflusskühler gelang es mir, das polymere Product als eine lockere weisse Masse zu gewinnen, welche sich leicht in Alkohol löste. Beim Stehenlassen polemisirt die Säure sich schnell, besonders beim Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure. Eine solche Portion wurde nach Verlauf eines Jahres steinhart.

Eine Elementaranalyse und Titrirung mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge der aus Citronensäure gewonnenen Polymethacrylsäure ergab ähnliche Werthe wie mit der aus Römisch-Camillenöl gewonnenen.

Eigenschaften der Polymethacrylsäure.

Bei der Beschreibung der Bereitung von Polymethacrylsäure wurde erwähnt, dass dieselbe sich reichlich in Alkohol löse und aus dieser Lösung mittels Aether gefällt werden könne. Auch die wasserfreie Säure löst sich in Alkohol ebenso reichlich, aber die Lösung geht langsamer vor sich.

In Wasser löst die Polymethacrylsäure sich nicht so schnell wie in Alkohol. Lässt man die wasserfreie Säure mit kaltem Wasser mehrere Tage stehen, so löst sie sich unter Aufquellen allmählich auf. Die wasserhaltige Säure dagegen löst sich schon nach einigen Stunden. Solche Lösungen, welche 4, 5 oder 6 pCt. Säure enthielten, gingen leicht durch ein Filter und färbten Lakmuspapier deutlich, aber nicht stark rot. Die concentrirtesten Lösungen der Säure, welche ich unter den Händen hatte, enthielten 17 pCt. Säure; sie waren dickflüssig, zäh und wasserhell.

Aus der wässrigen Lösung wird die Säure, gerade wie aus der alkoholischen, mit Aether ausgefällt. Ebenso wird sie durch Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure), sowie durch Zugabe einer Kochsalzlösung niedergeschlagen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Polymethacrylsäure momentan aufgenommen, dagegen ist concentrirte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne jede Einwirkung auf sie; mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade aber geht die Lösung schnell vor sich. Es findet hierbei so gut wie keine Oxydation statt, denn nach dem Erkalten scheidet sich die grösste Menge unverändert wieder aus[1]). Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat, Chromsäure etc. ergaben sämtlich negative Resultate.

In Phenol ist die Polymethacrylsäure etwas löslich, in Aceton fast unlöslich, in kaltem wie heissem Chloroform ganz unlöslich, sowie auch in Benzol und Eisessig.

In Kalilauge scheint die Säure sich leichter zu lösen, als in Wasser, auch wenn viel weniger als die zur Neutralisation nöthige Menge KOH vorhanden ist. Z. B.:

0.86 g Säure (10 Moleküle) wurden einmal mit 10 ccm Kalilauge (1 Mol.), ein andermal 0.86 g Säure mit 10 ccm Wasser übergossen. Letzteres gebrauchte etwa 3-mal soviel Zeit zur vollständigen Lösung. Wahrscheinlich wird im ersten Fall ein saures Salz gebildet, welches dann leichter löslich ist, als die Säure selbst. In dieser Flüssigkeit lösten sich weitere Mengen der Säure, bis bei einem Gehalt von 21—22 pCt. die Lösung so dick und zähflüssig wurde, dass sie nur schwierig aus dem Gefäss gegossen werden konnte. Sie war aber noch vollständig homogen und klar und würde wahrscheinlich abermals weitere Mengen Säure aufgenommen haben.

Angesichts dieser Löslichkeitsverhältnisse ist es mir unverständlich, wie Fittig und Engelhorn in ihrer Abhandlung über ungesättigte Säuren[2]) zu dem Resultate kommen konnten, dass die Säure »in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich sei«. Sie untersuchten allerdings die polymere Säure nur in Form einer gummiartigen Masse, welche beim Eintrocknen »porcellanartiges Aussehen« annahm. Aber auch die Substanz, die ich auf dem oben angegebenen Wege von demselben porcellanartigen Aussehen erhielt, zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse: sie war langsam aber reichlich löslich sowohl in Alkohol wie in Wasser, abgesehen von anderen nicht indifferenten Lösungsmitteln.

Die Polymethacrylsäure besitzt Eigenschaften, welche man bei colloïden Körpern häufig findet. So quillt sie z. B. langsam in Wasser auf, ehe sie sich löst, wird auch mechanisch gefällt, z. B. von Kochsalzlösung, Mineralsäuren etc. Wäre sie nun in der That colloïd, so könnte ihre Auflösung in Wasser nur eine scheinbare sein, selbst

[1]) Mehrere Versuche, in dieser Weise die Säure krystallinisch zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

[2]) Ann. d. Chem. **200**, 70.

wenn sie durch ein Filter ginge — gehen doch auch Bacterien durch ein Filter. Aber nicht auf Grund dieser möglichen colloïdalen Eigenschaften wurde in der Fittig-Engelhorn'schen Abhandlung die Löslichkeit der Säure in Frage gestellt, sondern es wurde betont, sie gehe nicht durch ein Filter. Wie später gezeigt werden soll, diffundirt die Säure sogar durch Pergamentpapier.

Beim Erhitzen auf 150° im Trockenschrank beginnt die Polymethacrylsäure sich gelblich zu färben. Eine deutlich sichtbare Zersetzung fängt jedoch erst bei 200° an, und bei 300° verflüchtigt die Substanz sich, ohne vorher zu schmelzen. Bei dem Versuch, die Säure im Vacuum zu destilliren, ging sie unter Ausscheidung von Kohle in ein braunes Oel über, ohne dass eine Spur von Methacrylsäure regenerirt wurde.

Eine alkoholische Lösung der Säure nahm nach mehrere Monate langem Stehen einen unverkennbaren Estergeruch an. Doch konnten durch Aether nur so geringe Mengen des Esters erhalten werden, dass eine Untersuchung ohne jede Aussicht war. Leider gelang es nicht, einen Ester nach anderen Methoden darzustellen. Beim Einleiten z. B. von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Säure wurde dieselbe, wenn die Lösung concentrirt war, einfach ausgefällt; war die alkoholische Lösung verdünnt, so fand keine Fällung statt, es bildeten sich aber nur Spuren des Esters, deren Untersuchung keinen lohnenden Erfolg bot.

Molekulargewichtsbestimmungen der Polymethacrylsäure.

A. Nach der Siedepunktsmethode in alkoholischer Lösung.

Angewandt 16.9817 g. K. für Alkohol = 11.5

$$M = \frac{Kp.\ 100}{P.\ E.}$$

	Säure:	Erh. d. Siedep.:	Gefunden:	Mittel:	Berechnet für
1.	0.3722 g	0.0430	586		$8\,(C_4H_6O_2) = 688$
2.	0.6312 »	0.0630	678	= 678	$7\,(C_4H_6O_2) = 602$
3.	0.8649 »	0.0760	770		

Die obigen Molekulargewichtsbestimmungen können natürlich nicht Anspruch auf Genauigkeit machen. Alles, was man daraus überhaupt schliessen kann, ist, dass das Molekulargewicht der Säure sehr gross ist, und dass es ungefähr bei 7- oder 8-mal der einfachen Formel $C_4H_6O_2$ oder ungefähr 688 zu suchen ist.

B. Nach der Leitfähigkeitsmethode.

Die Basicität einer Säure aus der elektrischen Leitungsfähigkeit ihrer Alkalisalze zu bestimmen, ist von Hrn. Prof. Ostwald in der

fünften Abhandlung seiner »elektrochemischen Studien«[1]) zum ersten Mal angedeutet worden. In einer späteren Abhandlung[2]) hat er gezeigt, dass »die Zunahme der Leitfähigkeit bei gleicher Aenderung der Verdünnung proportional der Basicität der Säure ist«. Die höchstbasische Säure, welche er untersuchte, war eine fünfbasische, die Pyridinpentacarbonsäure.

Die folgenden Messungen wurden nach den von Ostwald beschriebenen Methoden ausgeführt.

Ein Widerstandsgefäss von 30 ccm Inhalt und 20 mm Entfernung zwischen den Elektroden wurde nach einigen Versuchen gegen ein solches von 5 mm Elektrodenentfernung ausgetauscht.

Die Temperatur der untersuchten Lösungen wurde, wo nicht anders angegeben ist, auf 25° gehalten.

Die zu untersuchenden Salzlösungen wurden hergestellt, indem 0.43 g Säure mit 45 ccm zehntel-normaler Natronlauge und einigen Tropfen Phenolphtaleïn versetzt wurden und nach erfolgter Lösung weitere Mengen zehntel-normaler Natronlauge bis zur Rothfärbung zugegeben wurden, wozu ungefähr 5 ccm nöthig waren. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf 160 ccm aufgefüllt und enthielt jetzt:

0.43 g Säure auf 160 ccm gleich dem Grammäquivalent.
86.00 g » » 32 L.

Abermals die gleiche Menge destillirten Wassers lieferte den nächsten Verdünnungsgrad »64 L.« u. s. w.

In den folgenden Tabellen bezeichnen V das Volumen der Lösung in Litern bezogen auf ein Grammäquivalent des Salzes, die Reihen μ_1 μ_2 die nach der oben gegebenen Formel berechneten Werthe des molekularen Leitvermögens von unabhängig hergestellten Salzlösungen. Δ giebt die Zunahme der Leitfähigkeit zwischen den Verdünnungen 32 L. und 1024 L.

Tab. I: Kaliumsalz.

	μ_1	μ_2	μ	Differenzen zwischen Kalium- u. Natrium-Salz
32	45.7	45.7	45.7	12.8
64	56.2	56.8	56.5	13.0
128	67.8	67.2	67.5	14.0
256	78.5	77.8	78.2	15.4
512	88.2	88.0	88.1	15.8
1024	97.9	97.1	97.5	17.8
Δ =	52.2	51.4	51.8	

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 74.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 901.

Tab. II: Natriumsalz.

	μ_1	μ_2	μ
32	33.1	32.6	32.9
64	43.7	43.2	43.5
128	54.0	53.0	53.5
256	63.1	62.4	62.8
512	72.6	72.0	72.3
1024	81.3	78.0	79.7
Δ =	48.2	45.4	46.8

Tab. III: Lithiumsalz.

	μ_1	μ_2	μ	Diff. zwisch. Natrium- und Lithiumsalz
32	27.6	26.5	27.1	5.8
64	35.2	35.2	35.2	8.3
128	42.9	43.1	43.0	10.5
256	51.6	51.7	51.7	11.1
512	59.0	58.8	58.9	13.4
1024	67.0	66.8	67.0	12.7
Δ =	39.4	40.3	39.9	

Da Δ kleiner ist, als ich nach den anderen Molekulargewichtsbestimmungen erwartet hatte, wurden die Messungen zur Controlle mit neuen Lösungen wiederholt. Um Raum zu sparen gebe ich nur die Resultate der Verdünnungen 32 L. und 1024 L.

Tab. IV: Kaliumsalz.

	μ_1	μ_2	μ
32	44.2	45.8	44.5
1024	95.1	95.0	95.1
Δ =	50.9	50.2	50.6

Tab. V: Natriumsalz.

	μ_1	μ_2	μ
32	32.0	32.1	32.1
1024	78.3	81.1	79.7
Δ =	46.3	49.0	47.6

Tab. VI: Lithiumsalz.

	μ_1	μ_2	μ
32	27.4	26.6	27.0
1024	60.3	57.0	58.7
Δ =	32.9	30.4	31.7

Da, wie aus den Tabellen ersichtlich, die Werthe um mehr differiren, als die Versuchsfehlergrenzen zulassen, wiederholte ich abermals die Messungen. Aber trotzdem ich hierbei die erforderlichen Lösungen auf folgende Weise sehr exact und genau darstellte, gelang es nicht, übereinstimmende Resultate zu erzielen. Polymethacrylsäure von bekanntem Wassergehalt wurde zu gleichen Theilen genau abgewogen. Einer dieser Theile wurde mit zehntel-normalem Barytwasser titrirt[1]), dem andern die der gebrauchten Menge zehntel-

[1]) Der Neutralisationspunkt war auch mit Barytwasser nicht sehr scharf, obwohl bedeutend schärfer, als mit Kali- oder Natron-Lauge.

normalen Barythydrats entsprechenden ccm zehntel-normaler Alkalilösung zugesetzt.

Ich führe noch von 10 Messungen des Kaliumsalzes 4 an, welche am meisten abweichende Resultate gaben.

Tab. VII.

32	33.7	45.9	46.6	46.8
1024	78.6	96.0	96.0	98.9
	$\Delta = 44.9$	$\Delta = 50.1$	$\Delta = 49.4$	$\Delta = 52.1$

Aehnliche Ergebnisse zeigten auch die Natrium- und Lithium-Salze.

Die Säure allein wurde auf ihre Leitfähigkeit geprüft und ihre Constante berechnet.

Tab. VIII: Polymethacrylsäure.

	μ	m	K
32	3.6	0.0104	0.00000341
64	5.1	0.0147	0.00000342
128	6.7	0.0194	0.00000300
256	8.8	0.0255	0.00000260
512	13.2	0.0383	0.00000298
1024	15.8	0.0458	0.00000213
2048	19.5	0.0565	0.00000165

Unter μ ist der Mittelwerth von Messungen zweier unabhängig hergestellter Lösungen angegeben, unter m derselbe bezogen auf den Maximalwerth $\mu\,\infty = 345$.

Bei der Aufsuchung etwaiger Fehlerquellen, welche die Abweichung in den Resultaten der Leitfähigkeitsbestimmungen hätten verursachen können, wären noch folgende Erwägungen zu machen: Bei der Herstellung der Lösungen habe ich bald die bei 145^0 zu constantem Gewicht getrocknete Säure gebraucht, bald eine Säure, welche Wasser bis zu 16.6 pCt. enthielt. Es liegt also hier die Möglichkeit einer Fehlerquelle vor, zumal die wasserhaltige Säure und die bei 145^0 zu constantem Gewicht getrocknete sich auch in anderer Beziehung verschieden verhalten. So löst die wasserhaltige Säure sich viel schneller in Alkohol und Wasser, als die wasserfreie, und die wässrige Lösung der letzteren ist bei gleichem Procentgehalt dünnflüssiger[1]). Leider konnte ich nachträglich nicht mehr in jedem einzelnen Falle feststellen, wo wasserfreie und wo wasserhaltige Säure benutzt wurde. Dass es aber auf die elektrische Leitfähigkeit der Salze in wässriger Lösung keinerlei Einfluss hat, ob das zu untersuchende Salz wasserfrei oder mit einer sich ändernden Anzahl von Molekülen

[1]) Der Wassergehalt war natürlich in jedem Fall bekannt und wurde durch Rechnung eliminirt. Ausserdem wurde ja bei der oben beschriebenen Baryttitrirung immer mit Phenolphtaleïn corrigirt.

Krystallwasser angewandt wird, hat P. Walden an den Salzen der Pyrophosphorsäure, Orthophosphorsäure etc. gezeigt[1]).

Ein Grund für kleinere Fehler liegt darin, dass das Telephon für die grössten Verdünnungen kein scharfes Minimum zeigte. Bei 1024 L. z. B. gab das Telephon keinen bestimmten Punkt mehr an, sondern einen leisen Ton auf einer Strecke der Messbrücke von 10—15 mm.

Um Auskunft über die durch den Temperaturunterschied bedingten Fehler zu erhalten, habe ich Messungen bei Temperaturen von 18^0 bis 26^0 gemacht. Der Temperatur-Coëfficient betrug etwa 1 pCt. pro Grad. Wurden aber die Lösungen bis zu 50^0, 55^0, 60^0, 65^0 oder bis zum Kochen erhitzt, dann wieder auf 25^0 abgekült und das verdunstete Wasser wieder ersetzt, so änderte sich die Leitfähigkeit ganz bedeutend.

Den im Vorangehenden angeführten etwaigen Fehlerquellen schreibe ich, mit Ausnahme der wechselnden Anwendung von wasserfreier und wasserhaltiger Substanz, nicht den genügenden Einfluss zu, um die abweichenden Resultate zu erklären.

Aus den angeführten Messungen geht hervor, dass die Zunahme der Leitfähigkeit zwischen den Verdünnungen 32 L. und 1024 L. nicht constant ist, wie aus folgender Uebersicht erhellt:

Für Kaliumsalz	Δ = 52.2		
» »	» = 51.4		
» »	» = 50.9		
» »	» = 50.2	Mittel	
» »	» = 44.9	= 50.2	
» »	» = 50.1		
» »	» = 49.4		
» »	» = 52.1		

Für Natriumsalz	Δ = 48.2		Für Lithiumsalz	Δ = 39.4	
» »	» = 45.4	Mittel	» »	» = 40.3	Mittel
» »	» = 46.3	= 47.2	» »	» = 32.9	= 35.7
» »	» = 49.0		» »	» = 30.4	

Die Zunahme der Leitfähigkeit zwischen den Verdünnungen 32 L. und 1024 L. giebt nach den zahlreichen Messungen, welche von Ostwald ausgeführt worden sind, einen Weg zur Ermittelung der Basicität oder, was im vorliegenden Fall dasselbe ist, zur Feststellung der Molekulargrösse einer Säure. Das geschieht nach dem mathematischen Ausdruck $\Delta = C\, n_1 n_2$, wo C eine Constante ist, n_1 die Basicität der fraglichen Säure und n_2 die Werthigkeit der Base bedeuten. Diese Constante ist von Ostwald in seinen elektrochemischen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, S. 529.

Studien zum ersten Male bestimmt worden, worin für die untersuchten Natronsalze

einbasische Säuren	$\Delta = 10$	bis 13
zweibasische »	$\Delta = 18.9$	» 22.4
dreibasische »	$\Delta = 27.7$	» 27.8

Einheiten gefunden wurden.

Ich führe absichtlich diejenigen Zahlen an, welche auf schwächere Säuren sich beziehen[1]), um einen correcteren Vergleich mit der sehr schwachen Polymethacrylsäure ziehen zu können. Nach den von Ostwald aufgestellten Regeln: »je zusammengesetzter das Anion ist, um so geringer ist auch seine Leitfähigkeit« und: »die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit der Natriumsalze zwischen den Verdünnungen 32 L. und 1024 L. beträgt für einbasische Säuren etwa 10 bis 13 etc., sie hat den kleineren Werth für schlechter leitende, und den grösseren für besser leitende Salze, sodass sie ein constanter Bruchtheil der Leitfähigkeit selbst zu sein scheint« gelten für die Polymethacrylsäure, welche eine schwache und also auch eine schwachleitende Säure ist, als Constante die niedrigsten Zahlen der Ostwald'schen Tabellen. Wenn nun C

für einbasische Säuren	10	bis 13
» zweibasische »	9.5	» 11.2
» dreibasische »	9.2	» 9.3 beträgt

und die Zahlen in der linken Reihe auf schwache Säuren sich beziehen, dann dürfte wahrscheinlich die Constante C für eine schwache vierbasische Säure unterhalb 9, für eine schwache fünfbasische Säure etwas oberhalb 8 zu suchen sein u. s. w., sodass für eine sehr schwache hochbasische Säure, wie die Polymethacrylsäure, welche vielleicht — aus den Siedepunktsbestimmungen zu schliessen — achtbasisch ist, die Constante C ungefähr bei 7 liegen würde. Wenn wir nun in der Formel $\Delta = C\, n_1\, n_2$ den Mittelwerth des Natronsalzes $\Delta = 47.2$ einführen und $C = 7$ annehmen, dann haben wir

$$47.2 = 7 \times n_1 \times 1$$

$$n = 6.7 = 7 \text{ basische Säure;}$$

wenn wir $C = 8$ annehmen, erhalten wir $n = 5.9 = 6$ basische Säure,

und wenn wir $C = 6$ annehmen, erhalten wir $n = 7.9 = 8$ basische Säure.

[1]) Später hat Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 901) durch zahlreiche Beispiele gefunden, dass C für ein-, zwei-, drei-, vier- und fünf-basische Säuren ungefähr 10 ist. Diese Säuren sind aber, verglichen mit der Polymethacrylsäure, sämtlich stärkere Säuren, und folglich in diesem Falle weniger maassgebend.

C. Nach der Gefriermethode.

1. Die Säure.

K für Wasser = 18.9 × 2 = 37.8 (bei vollständiger Diss.)

$$K = \frac{K\ p\ 100}{P.\ D.}$$

oder wo p den Procentgehalt der Lösung bedeutet:

$$M = \frac{K\ p}{D}$$

Concentration der Lösung	Depression	Gefunden	Berechnet für 6 × $C_4H_6O_2$
0.451	0.034	501.4	516.0

2. Das Kaliumsalz.

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes, verursacht durch die Gegenwart von polymethacrylsaurem Kalium, wurde nach der Methode von Jones[1]) bestimmt. Diese Methode ist principiell dieselbe wie die von Beckmann[2]), nur ist der Apparat sehr vergrössert und das angewandte Thermometer in tausendstel Grade getheilt. Der experimentelle Fehler beträgt nicht mehr als einige zehntausendstel Grade.

	Concentration der Kaliumsalzlösung:	Depression:
1.	0.01 normal	0.0110
2.	0.005 »	0.0073

M ∞ wurde nach der von Ostwald gegebenen Formel gefunden, wo V die Verdünnung, M die molekulare Leitfähigkeit bedeutet.

$$M\infty = \frac{M\infty - M_1}{M_1{}^2} V_1 = K \qquad \begin{aligned} V &= 32 \\ V_2 &= 10.24 \\ M_1 &= 41.03 \\ M_2 &= 87.58 \end{aligned}$$

$$M\infty = \frac{M\infty - M_2}{M_2{}^2} V_2 = K$$

$$M\infty = 133.7.$$

Die molekulare Leitfähigkeit wurde

bei 0.01 normal = 66.3

» 0.005 » = 79.3 gefunden.

Nach der Formel:

$$\text{Die Dissociation } \frac{M\ v}{M\ \infty},$$

wo M v die molekulare Leitfähigkeit bei beliebiger Concentration ist, wird

Dissociation bei 0.01 normal = 49.5 pCt.

» 0.005 » = 59.3 »

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 110, 529.

2) » » » **2**, 638.

Wenn keine Vermehrung in der Dissociation einträte, sollte die Depression bei

$$0.005 \text{ normal} = \frac{0.0110}{2} = 0.0055 \text{ sein;}$$

sie ist aber 0.0073

$$0.0073 - 0.0055 = 0.0018,$$

oder 0.0018 ist = 10 pCt. Dissociation bei 0,005 normal.

K für Wasser (Normallösung) ist = 1.89°, das heisst: Wenn die Moleküle einer Normallösung sich nicht dissociiren, beträgt die Erniedrigung des Gefrierpunktes dieser Lösung 1.89°. Wenn aber die Moleküle einer Normallösung sich in je zwei Ionen dissociiren, beträgt die Erniedrigung des Gefrierpunktes dieser Lösung $1.89^0 \times 2 = 3.78^0$, also eine Vermehrung von 1.89°. Eine Vermehrung von 10 pCt. in der Dissociation einer $\frac{n}{0.005}$ Lösung, welche in zwei Ionen sich dissociirt, wird demnach die Erniedrigung des Gefrierpunktes um 0.00094° vermehren, was durch folgende Zusammenstellung leicht übersichtlich ist:

Eine Normallösung	1.89°
$\frac{n}{100}$	0.0189°
10 pCt. davon	0.00189°
10 » einer $\frac{n}{0.005}$	0.00094°

Wenn aber 50 pCt. schon dissociirt ist $\frac{0.00094^0}{2} = 0.00047^0$.

Die Erniedrigung war aber 0.0018, also 4 mal so gross ($4 \times 0.00047^0 = 0.00188$), und daraus folgt, dass das Salz sich nicht in 2 Ionen dissociirt hatte, sondern in 4 mal 2 Ionen = 8, was gleichbedeutend mit einer 7 basischen Säure ist.

Salze.

Die Salze der Polymethacrylsäure stellen, aus wässriger Lösung gefällt, meist gallertartige Niederschläge dar. Da das Calciumsalz beim Auswaschen mit Wasser als zähe Masse auf dem Filter zurückbleibt, stellte ich es durch Vermischen einer mit Kali neutralisirten Säurelösung mit einer Lösung von Calciumacetat dar und entfernte das gebildete Kaliumacetat durch Waschen mit Alkohol. Das Calciumsalz stellt dann nach dem Trocknen ein anscheinend krystallinisches Pulver dar, welches indessen keine bestimmte Krystallform erkennen lässt. In Berührung mit Wasser wird es wieder zähe und gallertartig. Baryum- und Blei-Salz verhalten sich analog, das Kupfersalz ist blau, Kobaltsalz gelb und Silbersalz weiss, aber ziemlich unbeständig.

Bei mehreren dieser Fällungen zeigte sich das eigenthümliche Verhalten, dass der sich zuerst bildende Niederschlag momentan wieder in Lösung geht und erst nach genügendem Zusatz des Fällungsmittels stabil bleibt. Bei den Löslichkeitsversuchen der Säure in Kalilauge (vergleiche Seite 1229) hatte sich eine ähnliche Erscheinung gezeigt. Die nächstliegende Erklärung war die, anzunehmen, dass sich zuerst leichter lösliche saure Salze bilden, welche dann bei genügendem Zusatz der Basis in ein schwerer lösliches, mehr neutrales Salz übergehen.

Ich hoffte anfangs mit Hülfe des Dialysators vielleicht feststellen zu können, wieviel basisch das zuerst gebildete saure Salz sei. Denn da die Polymethacrylsäure, wie schon erwähnt, mehrere Eigenschaften eines colloïden Körpers zeigte, so schien es möglich, dass sie auf dem Dialysator zurückbleiben würde, während das gebildete saure Salz nach dem Diffundiren sich leicht untersuchen lassen würde. Leider bestätigte sich diese Annahme nicht, denn auch Polymethacrylsäure allein diffundirt merklich, wenn auch langsam, durch Pergamentpapier. Durch Dialyse zum gewünschten Ziele zu kommen, gelang mir nicht, wohl aber durch eine im Folgenden beschriebene Titrirungsmethode. Ich benutzte hierbei das Baryumsalz, weil es den Unterschied in der Löslichkeit des zuerst fallenden und Unlöslichkeit des bei Neutralisation entstehenden Salzes am eclatantesten zeigte.

Titrationen mit Barytwasser.

10 ccm einer ungefähr 2-procentigen Säurelösung wurden mit zehntel-normalem Barytwasser titrirt. Schon der erste Tropfen verursachte einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher sich momentan wieder löste. Bei weiterer Zugabe von zehntel-normalem Barytwasser erfolgte die Lösung des zuerst entstehenden Niederschlages immer langsamer, und als ca. 5 ccm zehntel-normales Barytwasser verbraucht waren, blieb eine äusserst schwache Trübung auch nach dem Umschütteln bestehen. Ganz deutlich war diese Trübung, als ich 5.5 ccm zugesetzt hatte. Bei jedem weiteren Tropfen Barytwasser vermehrte sich der dicke bleibende Niederschlag, und bei dem durch Zusatz von Phenolphtaleïn kenntlich gemachten Neutralisationspunkt waren 22.05 ccm zehntel-normales Barytwasser verbraucht.

Die erste Fällung tritt also ein, wenn $1/4$ ($4 \times 5.5 = 22$) von der zur vollständigen Neutralisation nöthigen Menge Barytwasser verbraucht ist. Die Möglichkeit wäre aber nicht ausgeschlossen, dass die Löslichkeit des im Anfange entstehenden Niederschlages von der Concentration der Lösung beeinflusst würde, welche sich beim Zusatz des Fällungsmittels jedesmal ändert. Der Versuch wurde deswegen mit Säurelösungen von verschiedener Concentration wiederholt.

Es brauchten:

	Säure-lösung	Concen-tration	$\frac{n}{10}$ Ba(OH)$_2$. Bis zur bleibenden Trübung	Bis zur Rothfärbung	$1/4$ der zur Neutr.nöthigen Menge beträgt
1.	20 ccm	0.86 pCt.	4.9 ccm	20 ccm	5 ccm
2.	10 »	2.43 »	7.0 »	28.5 »	7.1 »
3.	5 »	5.22 »	7.4 »	30.4 »	7.6 »
4.	10 »	7.00 »	20.3 »	82 »	20.5 »

Es beträgt demnach die zur ersten, bleibenden Trübung nöthige Menge Barytwasser fast, wenn auch nicht ganz genau $1/4$ von der zur Neutralisation nöthigen Menge Barytwasser, und dieses Verhältniss ist (zwischen den angeführten Grenzen) von der Concentration der Säurelösung unabhängig. Ausserhalb dieser Grenzen tritt das angeführte Verhältniss nicht immer zu Tage, denn bei sehr stark verdünnten Lösungen wird der Punkt, wo die Trübung eintritt, undeutlich, und andererseits ist eine zu stark concentrirte Lösung wegen der Dickflüssigkeit zur Titration über nicht mehr geeignet.

Die Thatsache, dass die Menge Barytwasser, welche nöthig ist, um die erste Trübung zu bewerkstelligen, immer sich zu der zur Neutralisation nöthigen Menge wie eins zu vier verhält, erklärt sich einfach daraus, dass es sich hier um eine Säure handelt, deren Basicität offenbar 4 ist, oder die ein ganzes Vielfaches von 4 Carboxylgruppen 8, 12, 16 u. s. f. hat. Es wird erst $1/4$ der Anzahl Carboxylgruppen der Säure unter Bildung eines löslichen Salzes neutralisirt. dann mehr Carboxylgruppen, bis endlich der Wasserstoff in sämmtlichen COOH-Gruppen durch Baryum ersetzt, d. h. das unlösliche oder schwerlösliche neutrale Salz gebildet ist. In dem Lichte dieser Anschauung wird es wohl auch verständlich, warum die erste bleibende Trübung stets ein wenig früher eintritt (s. oben), ehe gerade der vierte Theil der zur Neutralisation nöthigen Menge Baryt verbraucht ist. Es werden nämlich in diesem Augenblicke eben nur noch verhältnissmässig sehr wenige Moleküle freier Säure vorhanden sein, welche dazu durch die ausserordentlich grosse relative Ueberzahl der gebildeten sauren Salzmoleküle bis zu einem gewissen Grade verhindert werden, mit den wenigen Molekülen des gebildeten neutralen Salzes zusammenzutreffen und deren Umwandlung in saures Salz, d. h. deren Lösung zu bewerkstelligen.

Es erübrigt nur noch zu entscheiden, welche der Zahlen 4, 8, 12 u. s. f., die durch die vorstehende Titrationsmethode für die Anzahl der in der Polymethacrylsäure vorhandenen Carboxylgruppen gefunden wurden, die richtige ist. Zu diesem Zwecke greifen wir auf die weiter vorn beschriebenen physikalischen Molekulargewichtsbestimmungen

zurück. Hatten dieselben nicht zu einem einheitlichen Resultate geführt, indem die Gefriermethode die Zahlen 6 und 7, die Leitfähigkeitsmethode die Zahlen 6, 7 und 8, die Siedepunktsmethode die Zahlen 7, 8 und 9 zulassen, so erlauben sie doch in Verbindung mit den Ergebnissen aus der Titration, die Auswahl unter diesen Zahlen zu treffen. Man ersieht leicht, dass durch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen ebenso die Zahlen 4, 12, 16 u. s. f. ausgeschlossen sind, wie das Resultat der Titration die Zahlen 6, 7 und 9 nicht zulässt.

Es bleibt demnach nur die Zahl 8 als mit den Thatsachen vereinbar übrig, und hiermit ist experimentell der Beweis erbracht, dass die Polymethacrylsäure eine 8-basische Säure, $C_{24}H_{40}(COOH)_8$, darstellt.

223. Emil Fischer: Ueber die Phenylhydrazone der Aldehyde.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die von mir zuerst beim Acet- und Benz-Aldehyd studirte[1]) Bildung der Phenylhydrazone, welche der allgemeinen Gleichung

$$R.COH + N_2H_3.C_6H_5 = R.CH:N_2H.C_6H_5 + H_2O$$

entspricht, ist in so vielen Fällen zur Isolirung und Charakterisirung von Aldehyden benutzt worden, dass man hätte glauben sollen, der Verlauf der Reaction sei ausser Zweifel gestellt.

Trotzdem hat Herr H. Causse neuerdings eine Reihe von Beobachtungen über die Verbindungen des Acet- und Benz-Aldehyds mit dem Phenylhydrazin beschrieben, welche ihn zu einer wesentlich anderen Auffassung des Vorganges führten.

Obschon seine Producte mit den von mir beschriebenen die grösste Aehnlichkeit besitzen, vermeidet Herr Causse die Erklärung, dass sie identisch seien, um der Notwendigkeit zu entgehen, meine Resultate für unrichtig zu erklären. Wer aber zwischen den Zeilen zu lesen vermag, der wird sich des Eindruckes nicht erwehren können, dass ein directer Widerspruch zwischen unseren beiderseitigen Angaben besteht; ich habe mich deshalb genöthigt gesehen, seine Versuche zu wiederholen.

Acetaldehydphenylhydrazon.

Die Verbindung, welche ich zuerst vor ungefähr 20 Jahren dargestellt und analysirt habe[1]), existirt nach meinen neueren Beobachtungen[2]) in 2 isomeren Formen vom Schmelzpunkt 63—65° und

[1]) Annalen Chem. Pharm. 190, 136.

[2]) Diese Berichte 29, 793.

98—101°, welche gegenseitig in einander übergeführt werden können. 3 Verbrennungsanalysen und eine Stickstoffbestimmung hatten übereinstimmend die Formel $C_8H_{10}N_2$ ergeben. Sämmtliche Producte waren durch Zusammengiessen von Phenylhydrazin und Acetaldehyd bereitet.

In seiner ersten Mittheilung[1]) behauptet Herr Causse, dass aus Aldehyd und Phenylhydrazinbitartrat in wässriger Lösung ein krystallinisches Product vom Schmelzpunkt 77° entstehe, welches die Formel

$$CH_3CHO \,.\, 2(N_2H_3C_6H_5)$$

besitze und deshalb aldehydate de diphénylhydrazine von ihm genannt wird. In der zweiten, ausführlichen Abhandlung[2]) kommt er dagegen zu anderen Resultaten. Er findet nun, dass in wässriger Lösung, je nachdem dieselbe alkalisch, neutral oder sauer ist, Producte von verschiedenem Schmelzpunkt resultiren. Zwei davon hat er genauer untersucht. Sie sollen beide die Formel $C_{18}H_{22}N_4$ besitzen[3]). Er nennt sie dementsprechend Triéthylidène-diphénylhydrazine und unterscheidet sie als α- und β-Verbindung. Die erstere schmilzt bei 60°, die zweite bei 99.5°. Das sind nahezu dieselben Schmelzpunkte, welche ich für die beiden isomeren Hydrazone gefunden habe, und auch die sonstigen Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit meinen Beobachtungen überein. Die ganze Differenz liegt in der Analyse, wobei es sich um einen Unterschied von 1½ pCt. im Kohlenstoff und 1.9 pCt. im Stickstoff handelt. Molekulargewichtsbestimmungen hat Herr Causse nicht ausgeführt, obschon dieselben über die beiden sehr differenten Formeln $C_8H_{10}N_2$ und $C_{18}H_{22}N_4$ am ehesten hätten entscheiden können, und obschon von mir zwei derartige recht gut stimmende Werthe für die beiden Hydrazone[4]) angeführt sind.

Ich habe nun zunächst meine Analysen nochmals controllirt. Das Präparat war genau in der früher beschriebenen Weise aus Acetaldehyd und Phenylhydrazin dargestellt, im Vacuum destillirt, aus Petroläther umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5, N 20.9.

Gef. » » 71.4, » 7.5, » 20.75.

Aus dem Präparate wurde dann die hochschmelzende β-Modification ebenfalls in der früher angegebenen Weise bereitet.

[1]) Bull. soc. chim. 1896, 15, 842. [2]) Bull. soc. chim. 1897, **17**, 234.

[3]) In der Abhandlung ist einmal, offenbar durch Irrthum, die Formel $C_{18}H_{24}N_4$ angegeben.

[4]) Diese Berichte **29**, 796.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5.

Gef. » » 71.4, » 7.5.

Dann habe ich das vermeintliche α-Triäthylidendiphenylhydrazin genau nach der Angabe des Herrn Causse aus Phenylhydrazin und Acetaldehyd in wässriger Lösung bei Gegenwart von Phosphorsäure und Natriumthiosulfat bereitet. Ein Theil des Productes wurde, wie Herr Causse vorschreibt, aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5, N 20.9.

Gef. » » 71.25, » 7.5, » 20.6.

Ein anderer Teil desselben Präparates wurde aus Petroläther umkrystallisirt. Die Analyse ergab die gleichen Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5.

Gef. » » 71.3, » 7.6.

Bei beiden Präparaten zeigt der Schmelzpunkt dieselben Veränderungen, wie ich sie früher für das Acetaldehydphenylhydrazon beobachtete; überwiegend war in demselben die α-Verbindung.

Nach alledem kann kein Zweifel sein, dass das sogenannte α-triéthylidène-diphénylhydrazine des Herrn Causse mit meinem α-Acetaldehydphenylhydrazon identisch ist; ich habe es für überflüssig gehalten, den gleichen Beweis für die β-Verbindung zu führen.

Benzaldehydphenylhydrazon.

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylhydrazin will Herr Causse[1]) ebenfalls zuerst ein sauerstoffhaltiges Product, das Benzylate de diphénylhydrazine, $C_6H_5COH . 2(N_2H_3C_6H_5)$ beobachtet haben. In der zweiten Abhandlung[2]) über den gleichen Gegenstand treten an die Stelle dieser Verbindung zwei andere, das sogenannte Tribenzylidène-diphénylhydrazine und das Dibenzylidène-triphénylhydrazine. Alle diese Producte haben den gleichen Schmelzpunkt 154°, welcher nahezu zusammenfällt mit dem früher von mir für das Benzaldehydphenylhydrazon angegebenen 152.5°.

Ich habe mich hier damit begnügt, das vermeintliche Tribenzylidène-diphénylhydrazine genau nach den Angaben des Herrn Causse darzustellen. Die Analyse des Productes ergab:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$.

Procente: C 79.6, H 6.1, N 14.3.

Gef. » » 79.3, » 6.25, » 14.2.

[1]) Bull. soc. chim. 1896, **15**, 845. [2]) ibid. 1897, **17**, 480.

Die Substanz ist also nichts anderes als Benzaldehydphenylhydrazon.

Salicylaldehydphenylhydrazon.

Von der Verbindung habe ich vor 13 Jahren[1]) nur kurz die Bildung und den Schmelzpunkt 142—143°, aber keine Formel angegeben. Sie ist bald nachher von Roessing[2]) analysirt und dadurch als gewöhnliches Hydrazon genauer charakterisirt worden. Biltz[3]) hat dann eine zweite isomere Form beschrieben vom Schmp. 104—105°.

Herr Causse, welchem die Publicationen von Roessing und Biltz nicht bekannt zu sein scheinen, hat neuerdings für dieselbe Verbindung die sauerstofffreie Formel $C_{13}H_{10}N_2$ aufgestellt und sie für ein Phenylisindazol erklärt[4]).

Ich habe auch diesen Versuch genau nach den Angaben des Herrn Causse wiederholt und, wie zu erwarten war, Salicylaldehydphenylhydrazon erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$.

Procente:	C 73.6,	H 5.7,	N 13.2.
Gef. »	» 73.4,	» 5.9,	» 13.0.

Im Gegensatz zu der Angabe des Herrn Causse wird die Verbindung von verdünntem Alkali in der Wärme leicht gelöst; in alkoholischer Lösung ist übrigens die Natriumverbindung schon von Roessing dargestellt worden.

Nach den vorstehenden Resultaten zögere ich nicht, sämmtliche analytischen Resultate des Herrn Causse, welche die zuvor erwähnten Producte betreffen, und alle darauf gegründeten Speculationen für falsch zu erklären.

Schliesslich sage ich Herrn Dr. Pinkus für die Hülfe, welche er mir bei diesen Versuchen leistete, besten Dank.

1) Diese Berichte **17**, 575.
2) Diese Berichte **17**, 3004.
3) Diese Berichte **27**, 2288.
4) Compt. rend. **124**, 505.

224. Emerich Szarvasy: Ueber Arsenmonoselenid und die Dampfdichte des Selens[1]).

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Als ich die Dampfdichtebestimmungen des Arsenpentaselenides beschrieb[2]), blieb es unentschieden, welche Molekeln sich um 1000° herum im Dampfe befanden; denn auf Grund der gefundenen Zahlen waren zwei Fälle möglich: entweder die Molekel ist total in ihre Elemente zerfallen, oder das Pentaselenid dissociirt sich, unter Annahme der Existenz einer bisher noch nicht dargestellten Verbindung, in As_2Se, 2 Se_2-Molekeln. Letztere Annahme erwies sich als die richtige, denn es gelang die Darstellung von As_2Se, und diese Verbindung zeigt bei 1000° eine normale Dampfdichte.

Die Verbindung wurde dargestellt durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im Verhältniss As_2 : Se, doch immer mit geringem Ueberschuss von Arsen; die Schmelzung geschah in einer mit Stickstoff gefüllten und zugeschmolzenen Kaliglasröhre. Die Vereinigung findet bei ca. 600° statt, indem sich eine verhältnissmässig leichtbewegliche schwarze Schmelze bildet, welche zu einem glänzenden Körper von muscheligem Bruch erkaltet; derselbe ist der Hauptmasse nach As_2Se, verunreinigt mit mehr oder minder Arsen. Dieses Product wurde durch Sublimation gereinigt und zwar, abweichend von dem bisher verfolgten Verfahren, nicht im luftleeren Raum, sondern unter Druck; durch diesen Kunstgriff gelang es, die Verbindung krystallisirt zu erhalten. Die Schmelze wird in eine ca. 25 cm lange Jenaer Glasröhre gebracht, welche mit Stickstoff gefüllt, an beiden Enden zugeschmolzen und in einem schief gestellten Ofen der ganzen Länge nach erhitzt wird. Unten, wo sich die Substanz befindet, wird bis zum Sieden derselben erhitzt; weiter oben setzt sich alsdann die Verbindung in Krystallen ab, während das überschüssige Arsen noch weiter hinauf sublimirt. Durch Wiederholen dieser Operation ist schliesslich ein ganz reines Product zu erhalten.

Analyse: Ber. für As_2Se.

	Procente As	65.51,	Se 34.49.
Gef.	» »	65.23, 65.17,	» 34.11, 34.06.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung As_2Se, d. h. Arsenmonoselenid.

---

[1]) Vorgelegt der Kgl. ungar. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 12. April 1897.

[2]) Diese Berichte 28, 2656.

Ueber den Habitus der Krystalle theilt Herr Prof. Dr. Krenner Folgendes gütigst mit: adiaphane, schwarze, metallglänzende, unvollkommene Krystalle mit schwarzem Strich. Sie sind am ehesten dreikantigen, 1—2 mm langen, 0.5 mm breiten Lanzenspitzen zu vergleichen, auf deren gekrümmten Flächen ein oder zwei Longitudinal-Furchen bemerkbar sind, welche aber nie die Spitze der Lanze erreichen. Der trigonale Typus dieser Krystalle liesse auf hexagonale Symmetrie schliessen, ausgenommen, dass dieselben Zwillinge sind; dies wäre jedoch blos durch goniometrische Messung zu entscheiden, wozu die Krystalle nicht geeignet sind.

Das Arsenmonoselenid ist in den gebräuchlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln unlöslich; conc. Salzsäure und Schwefelsäure greifen es nur sehr langsam an; Alkalihydrate und -sulfhydrate lösen es ebenfalls nicht; kocht man jedoch mit concentrirter Kali- oder Natron-Lauge, so zersetzt es sich und gleicht in diesem Verhalten den niederen Schwefelverbindungen des Arsens.

Um die Molekulargrösse des Arsenmonoselenides zu ermitteln, bestimmte ich seine Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen; bevor ich jedoch die hier erhaltenen Resultate beschreibe, muss ich meine Untersuchungen über die Dampfdichte des Selens vorausschicken, welche aus weiter unten zu beschreibenden Gründen ausgeführt werden mussten.

Die in der Literatur befindlichen Daten über die Dampfdichte des Selens stammen von Deville und Troost[1]) und Biltz[2]); Erstere fanden, dass der Selendampf erst bei 1400° zweiatomige Molekeln enthält. Bei meinen Untersuchungen über die Dampfdichte[3]) der Arsenselenide musste ich schon bei 900° zweiatomige Selenmolekeln in dem Dampfgemenge voraussetzen. Zur Erklärung dieses Widerspruches schienen — nachdem durch die grosse Zahl der Experimente eine zufällige Uebereinstimmung vollkommen ausgeschlossen war — zwei Annahmen möglich: dass sich entweder das Selen, wenn es durch Wärmezersetzung einer Verbindung frei wird, anders verhält, als wenn man Selen als solches bei hoher Temperatur untersucht, oder aber, dass die Deville-Troost'schen Angaben unhaltbar sind. Erstere Annahme, obwohl nicht unmöglich, ist doch wenig wahrscheinlich. Zur Entscheidung der Frage bestimmte ich die Dampfdichte des Selens nach der Methode von Victor Meyer.

Deville und Troost arbeiteten nach Dumas Verfahren, dieses insoweit modificirend, dass sie in Porzellanbirnen arbeiteten, welche sie durch Metalldämpfe bekannter Temperatur erhitzten. Um die Temperaturmessung zu umgehen, deren genaue Kenntniss bei dieser

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 58, 257 (1860) Compt. rend. 56, 891.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 415.

[3]) Magy. chem. Farm. 2, 34.

Methode erforderlich ist, verwandten sie bei ihren Versuchen zwei annähernd gleich grosse Gefässe; in dem einen befand sich der Körper, dessen Dampfdichte zu bestimmen war, in dem andern Jod. So bestimmten sie das Verhältniss zwischen der Dampfdichte des fraglichen Körpers und des Jodes; letztere als bekannt vorausgesetzt, war die Dampfdichte des fraglichen Körpers leicht zu berechnen. Diese Bestimmungsmethode kann aber nur bei einer solchen Temperatur richtig sein, bei welcher die Dampfdichte des Jods noch normal ist. Die Dissociation der Jodmolekel bei hoher Temperatur bewies zuerst 1880 Victor Meyer. Diesen Umstand konnten Deville und Troost bei ihren im Jahre 1863 ausgeführten Versuchen noch nicht beachten und so gelangte in ihre Bestimmungen eine Fehlerquelle. Dieser Fehler vergrössert sich noch, wenn sie ihre Resultate nicht durch Vergleich der beiden Dampfdichten, sondern durch Einsetzung der mit Hülfe des Jodthermometers gefundenen Temperatur in die Dumas-sche Formel berechnen.

Auf diesen Fehler machte zuerst Biltz[1]) aufmerksam, welcher Forscher die bei Ausführung der Versuche thatsächlich herrschende Temperatur berechnete und mit ihrer Hülfe die Deville-Troost-schen Daten berichtigte.

Ich bestimmte die Dampfdichte nach der Methode von Victor Meyer und bediente mich derjenigen Modification, welche auch er bei seinen bei hohen Temperaturen ausgeführten Versuchen anwandte. Die Messung der Temperatur geschah mit Hülfe eines Luftthermometers; als solches diente die Porzellanbirne, in welcher auch die Dampfdichtebestimmung ausgeführt wurde; diese war nach dem üblichen Verfahren mit einem Compensator versehen.

Die Dampfdichte wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, um diejenige festzustellen, bei welcher sie schon normal ist, und um dieselbe mit den Dampfdichten des Arsenmonoselenides vergleichen zu können. Andererseits, wie dies schon Cahours hervorgehoben, kann man auf die Molekulargrösse eines Elementes oder einer Verbindung aus der Dampfdichte nur dann mit Sicherheit Schlüsse ziehen, wenn dieselbe innerhalb genügend grosser Temperaturgrenzen constant ist.

Aus den Versuchsdaten ergeben sich folgende Temperaturen und Dampfdichten:

I.	Versuch:	$T = 774^0$ C.	$D_l = 7.03$
II.	»	$T = 815^0$ C.	$D_l = 6.63$
III.	»	$T = 898^0$ C.	$D_l = 5.83$
IV.	»	$T = 918^0$ C.	$D_l = 5.60$
V.	»	$T = 956^0$ C.	$D_l = 5.63$
VI.	»	$T = 969^0$ C.	$D_l = 5.43$
VII.	»	$T = 1165^0$ C.	$D_l = 5.50$.

[1]) l. c.

Die für Se_2 berechnete Dampfdichte ist $D_l = 5.466$.

Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, dass die Dichte, abgesehen von kleinen experimentellen Fehlern, successive abnimmt, bis sie bei 900—950° den dem zweiatomigem Selen entsprechenden Werth erreicht. Biltz führte eine Bestimmung um 1800° aus und fand die Dichte $D_l = 5.54$.

Die unterhalb 900° gefundenen Werthe sind höher, als die berechnete Dampfdichte; dieser Umstand kann zweierlei Ursachen haben: entweder ist der Selendampf unter 900° noch nahe seinem Verdichtungszustande und huldigt so nicht den Gasgesetzen, oder aber man muss im Dampfgemenge zusammengesetztere Selenmolekeln voraussetzen.

Dass thatsächlich die Existenz zweiatomiger Selenmolekeln anzunehmen ist, wird genügend dadurch bewiesen, dass die Dichte innerhalb so grosser Temperaturintervalle (900—1800°) constant ist.

Auch die Dampfdichte des Arsenmonoselenides bestimmte ich nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren.

I. Versuch. $T = 617°$, $D_l = 15.48$; die für As_2Se berechnete Dichte ist $D_l = 7.918$; die gefundene Dichte ist nahezu doppelt so gross als die berechnete, es sind daher bei der Versuchstemperatur der Formel As_4Se_2 entsprechende Molekeln im Dampfe.

II. Versuch. $T = 783°$, $D_l = 10.82$; bei dieser Temperatur hat der Dampf noch nicht die normale Dichte erreicht; wäre die Verbindung dissociirt, so hätte man $D_l = 8.7$ finden müssen, denn die Arsenmolekel ist um 780° vieratomig und die entsprechende Dichte[1]) $D_l = 10.37$; die Dichte des Selens[2]) ist gleich $D_l = 7.03$, der Mittelwerth dieser beiden Daten ist 8.7.

III. Versuch. $T = 909°$, $D_l = 8.758$; bei 900° ist die Dampfdichte des Arsens 10.37, diejenige des Selens 5.6; der mittlere Werth dieser beiden Daten 7.98; einen dieser Zahl naheliegenden Werth hätte ich gefunden, wäre die Verbindung bei der Versuchstemperatur dissociirt.

IV. Versuch. $T = 1002°$, $D_l = 8.02$; die gefundene Dichte ist nahe gleich der berechneten.

V. Versuch. $T = 1159°$, $D_l = 7.55$; der gefundene Werth ist kleiner, als der berechnete und stimmt überein mit derjenigen Dichte, welche wir erhalten, wenn wir die dem dissociirten Zustande entsprechende Dampfdichte berechnen. Bei 1150° C. dissociirt daher das Monoselenid.

Aus den Dampfdichtebestimmungen kann man folgern, dass im Dampfe des Arsenmonoselenides bei 950—1050° der Formel As_2Se

[1]) Annal. Phys. Chemie 1833, **29**, 493.

[2]) S. I. Versuch.

entsprechende Molekeln enthalten sind; über 1100° dissociirt es; unter 900° sind complicirtere Molekeln im Dampfe und, wie dies auch bei der arsenigen Säure der Fall ist, entspricht innerhalb gewisser Temperaturgrenzen der Molekulargrösse das Doppelte der empirischen Formel.

Das Arsenmonoselenid ist unter sämmtlichen Arsen-Selen-Verbindungen bei hoher Temperatur am beständigsten. Bei diesen Verbindungen zeigt sich die Gesetzmässigkeit, dass sie bei hoher Temperatur umso beständiger sind, mit je weniger Selenatomen das Arsen verbunden ist. Eine ähnliche Gesetzmässigkeit ist auch bei den Arsenverbindungen der übrigen amphiden Elemente zu beobachten. Versuche, welche die eingehendere Erforschung dieser Gesetzmässigkeiten bezwecken, sind ihrem Abschlusse nahe.

225. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss der Diazosäuren (Alphylnitramine).

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die unlängst erschienene Publication Johann Pinnow's[1]) veranlasst mich, die Ergebnisse von Untersuchungen über Diazosäuren mitzutheilen, welche im Laufe der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführt und bisher nur in Dissertationen[2]) niedergelegt worden sind. Das Folgende enthält einen kurzen Auszug der letzteren, der später durch eine ausführlichere Abhandlung vervollständigt werden soll.

Dem Bericht meiner Schüler mögen einige meist schon vor Jahren von mir selbst gemachte, bisher aber nicht veröffentlichte Beobachtungen über

Diazobenzolsäure, $C_6H_5 . NH . NO_2$,

vorangehen.

Salpetrige Säure verwandelt dieselbe in Diazobenzolnitrat gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH . NO_2 + HNO_2 = C_6H_5 . N_2 . NO_3 + H_2O,$$

[1]) Diese Berichte 30, 833.

[2]) Leo Schlein, α-Diazonaphtalin, Leipzig 1894. Otto k. Böcking, β-Diazonaphtalin, Zürich 1894. Rob. Dietrich, *p*-Nitrodiazobenzolsäure, Zürich 1894. Carl Seitz, Isodiazoverbindungen, Zürich 1895. Alfred Voss, Zur Kenntniss der Diazosäuren, Zürich 1895. Ernst Hoff, Einführung der Nitrogruppe in die Seitenkette aromat. Basen, Berlin 1896. Armand Stiegelmann, *p*-Bromdiazobenzolsäure, Strassburg 1896. Fritz Stingelin, Zürich 1896.

welche den Verlauf der Reaction nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ annähernd richtig wiedergiebt.

1 g Phenylnitramin, gelöst in etwa 50-procentiger Essigsäure, wird unter Eiskühlung sehr allmählich mit 0.5 g Natriumnitrit versetzt; die salpetrige Säure verschwindet anfangs rasch, zum Schluss langsamer. Nach vollendetem Zusatz wird die Lösung durch einen Luftstrom von etwaigen Resten nitroser Säure befreit, nach dem Zusatz von Schwefelsäure wiederholt ausgeäthert und behufs Abscheidung der Diazonium-Verbindung mit 0.75 g Anilin (dem zuvor Natriumacetat zugesetzt ist) durchgeschüttelt. Nach halbstündigem Stehen haben sich 1.187 g reines Diazoamidobenzol abgeschieden; berechnet sind 1.427 g.

Diazobenzolsäure ist also diazotirbar; diese Eigenschaft, welche auch den Alphylnitrosohydroxylaminen zukommt[1]), theilt sie mit sämmtlichen, bisher untersuchten[2]) von der Formel aromatischen Nitraminen Alph . NH . NO_2; die durch salpetrige Säure erzeugten Diazoniumsalze wurden jedesmal in Form von Diazoamidoverbindungen oder als Azofarbstoffe zur Abscheidung gebracht[3]).

Wie Diazobenzolsäure, wird auch ihr O-Methylester, $C_6H_5(N_2O . OCH_3)$, in essigsaurer Lösung durch Nitrit diazotirt; der O-*p*-Nitrodiazobenzolsäureester ebenfalls, aber erheblich langsamer, so dass die Kuppelungsreaction erst nach mehrstündiger Reactionsdauer ein deutliches Resultat giebt; kocht man die mit Nitrit versetzte Lösung, so ist die Anwesenheit des Diazoniumsalzes schon nach einer Minute nachweisbar.

Vermuthlich auf einer Selbstdiazotirung (welche durch vorangehende Abspaltung salpetriger Säure zu erklären ist) beruht die Eigenschaft der Diazobenzolsäure, bei längerem Kochen ihrer mit β-Naphtol versetzten Benzollösung (in geringem Betrage) sich in Phenylazonaphtol zu verwandeln:

$$C_6H_5 . N_2O_2H \longrightarrow C_6H_5 . N_2 . C_{10}H_6(OH).$$

Analog verhalten sich gegenüber dem β-Naphtol Benzollösungen von *p*-Brom- und *p*-Nitro-Diazobenzolsäure.

Dass Diazobenzolsäure durch Natriumamalgam zu Isodiazotat reducirt wird:

$$C_6H_5 . N_2O_2K \longrightarrow C_6H_5 . N_2OK,$$

---

[1]) Diese Berichte **28**, 246, 248.

[2]) vergl. die eingangs citirten Dissertationen.

[3]) Die Diazotirung der Diazobenzolsäure kann auch in ätherischer Lösung durch »N_2O_3« oder Amylnitrit bewirkt werden.

ist schon früher[1]) erwähnt worden; ich füge hinzu, dass sich dieser Vorgang leicht demonstriren lässt, wenn man eine Lösung von diazobenzolsaurem Kalium nach Zusatz von Salmiak bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinkstaub durchschüttelt; die nach einigen Minuten abfiltrirte, mit Natron versetzte und öfters ausgeätherte Lösung zeigt alsdann die Reaction der Isodiazotate sehr deutlich, die der normalen Diazotate garnicht. Der gleichartige Reactionsverlauf ist auch bei anderen Diazosäuren $[(C_6H_4\overset{1}{Cl}) . N_2\overset{4}{O_2}H$, $(C_6H_4\overset{1}{Br}) . N_2\overset{4}{O_2}H$, $(C_6H_4 . \overset{1}{CH_3}) . N_2\overset{4}{O_2}H)]$ und ferner bei Nitrosoalphylhydroxylaminen[2]) $\left(C_6H_5 . N{<}^{NO}_{OH}, (C_6H_4 . \overset{1}{CH_3}) . \overset{4}{N}{<}^{NO}_{OH}\right)$ constatirt worden.

Den früheren Angaben über O-Diazobenzolsäuremethylester, $C_6H_5 . N_2O . OCH_3$, sei hinzugefügt, dass derselbe sich zu Diazobenzolsäure verseifen lässt, wenn man ihn (3 g) 10 Stunden lang mit 30 ccm 25-procentigen methylalkoholischen Kalis und 15 ccm Wasser kocht; die Menge der in reinem Zustand isolirbaren Diazosäure war ziemlich gering. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass unter den genannten Bedingungen gleichzeitig kleine Mengen Isodiazobenzolkalium erzeugt werden, welche in Form von Phenylazo-β-naphtol (Schmp. 131—132⁰) abscheidbar waren; spurenweis entsteht normales Diazotat, was man begreiflicher Weise nur constatiren kann, wenn man der Lösung kurze Zeit nach dem Beginn der Reaction (nach 3—5—10—15 Min. etc.) Proben entnimmt. Ob das Isodiazotat durch Umlagerung aus dem normalen oder direct entsteht, lasse ich dahingestellt.

N-Diazobenzolsäuremethylester (Phenylmethylnitramin) liefert bei gleicher Behandlungsweise weder Diazobenzolsäure noch Isodiazotat.

O-Diazobenzolsäuremethylester verwandelt sich (in verhältnissmässig geringem Betrage) in Phenylazonaphtol, wenn man seine mit β-Naphtol versetzte Benzollösung längere Zeit im Sieden erhält; ganz analog verhalten sich sein *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Nitro-Derivat[3]). Diese Farbstoffbildung dürfte auf dieselbe Ursache zurückzuführen

[1]) Diese Berichte **27**, 1181. Dass Diazobenzolsäure durch Zink und Essigsäure zu Diazoniumsalz reducirt wird, (diese Berichte **26**, 491) lässt sich hübsch zeigen, indem man die essigsaure, mit α-Naphtylamin versetzte (ganz farblose) Lösung der Säure mit einem Zinkstab durchrührt: die Flüssigkeit färbt sich fast momentan violettroth. Die Erscheinung ist ähnlich der, welche eintritt, wenn eine Jodkalium-Stärke enthaltende Salpetersäurelösung mit Zink oder Cadmium in Berührung kommt.

[2]) Diese Berichte **28**, 1218. Als Reductionsmittel diente Natriumamalgam.

[3]) Kocht man eine benzolische Lösung von *o*-*p*-Nitrodiazobenzolsäuremethylester mit α-Naphtol, so erhält man die früher von mir (diese Berichte **28**, 848 und 1888) beschriebenen, stellungsisomeren α-Naphtolfarbstoffe.

sein wie die analoge Erscheinung bei den freien Diazosäuren (s. oben)[1]). Die entsprechenden N-Ester erzeugen unter gleichen Umständen keine Farbstoffe.

Das Verhalten des N-Diazobenzolsäuremethylesters, $C_6H_5 . (NCH_3) . NO_2$, gegen Alkalien habe ich, da es für die Beurtheilung der Constitution der Nitramine von Bedeutung ist, nochmals — und zwar unter etwas anderen Bedingungen als früher [2]) — studirt; die Resultate stimmen mit den bereits mitgetheilten im Wesentlichen überein:

3.6 g Phenylmethylnitramin wurden mit 25 ccm 30-procentiger Kalilauge, welcher — um eine klare Lösung zu erhalten — 20 ccm Alkohol zugesetzt waren, 40 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die vom Alkohol befreite Flüssigkeit gab an Aether (neben unverändertem Nitramin) ein Gemenge von Anilin (weitaus überwiegend) und einer secundären Base ab, welche mittels Benzolsulfochlorid getrennt und in Form der Benzolsulfamide in reinem Zustand isolirt wurden. (Schmp. 108—109° resp. 141°.) Die rückständige alkalische Lösung enthielt reichliche Mengen salpetriger Säure; da der Nachweis derselben von Wichtigkeit war, wurde er unter anderem auch so erbracht, dass die mittels Schwefelsäure in Freiheit gesetzte salpetrige Säure durch einen Luftstrom in alkalisirtes Wasser überführt wurde, in welchem sie mittels Jodkalium, α-Naphtylamin etc. deutlich zu erkennen war.

Darauf wurde die alkalische Flüssigkeit bis zur Zerstörung sämmtlichen Nitrits (d. h. viele Stunden lang, bis kein Ammoniak mehr entwich) mit Zinkstaub gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Dampfdestillation unterworfen. Das sauer reagirende und nach der Neutralisation bis zur Trockniss eingedampfte Destillat enthielt Ameisensäure, an ihrem Verhalten gegen Silbernitrat, Schwefelsäure und Alkohol, Mercurichlorid etc. sicher nachweisbar[3]). Der Reactionsverlauf war der gleiche, als statt alkoholischen Kalis wässrige Natronlauge (8-procentig) zur Verwendung kam.

Aus diesem Versuch ergiebt sich, dass Phenylmethylnitramin durch Kalilauge (vorwiegend) in Anilin, salpetrige Säure und Ameisensäure zerlegt wird, d. h. dass es sich im Wesentlichen so verhält wie die secundären Nitramine der Fettreihe, deren Zersetzung durch Alkalien von Franchimont und van Erp genau studirt worden ist[4]). Die

---

[1]) Die Farbbildung erfolgt bei den O-Estern sichtlich rascher, als bei den Diazosäuren; nur die Diazobenzolsäure selbst macht in dieser Beziehung eine Ausnahme.

[2]) Diese Berichte **27**, 371.

[3]) vgl. Franchimont und van Erp, Rec. trav. chim. 14, 244, 249.

[4]) ibid. p. 235.

von diesen Forschern für den Zerfall der aliphatischen Nitramine aufgestellte und experimentell gestützte Hypothese [1]) dürfte auch für das Phenylmethylnitramin zutreffend sein; sein Verhalten gegen Alkali wäre alsdann durch die Gleichung

$$C_6H_5 . N<^{CH_3}_{NO_2} = C_6H_5 . N : CH_2 + HNO_2$$

wiederzugeben.

[Das Methylenanilin unterliegt der zersetzenden Wirkung des Alkalis und wird daher in Form seiner Zerfallsproducte, Anilin, Ameisensäure (und wahrscheinlich Methylalkohol) aufgefunden.]

Dass man neben Anilin auch eine secundäre Base erhält, deutet auf eine noch in Untersuchung befindliche Nebenreaction.

Am Beispiel des N-*p*-Nitrodiazobenzolsäuremethylesters, $\overset{1}{N}O_2 . C_6H_4 . \overset{4}{N}<^{CH_3}_{NO_2}$ habe ich mich überzeugt, dass auch andere secundäre aromatische Nitramine durch kochende, alkoholisch-wässrige Lauge in ein Gemisch secundärer und primärer Basen verwandelt werden; das *p*-Nitranilin wurde als solches (Schmp. 147°) und als *p*-Nitrophenylazo-β-naphtol (Schmp. 249—250°), das in diesem Falle entstehende *p*-Nitromonomethylanilin als Nitrosamin (Schmp. 101 bis 102°) isolirt.

Die nachfolgend von meinen Schülern beschriebenen Diazosäuren wurden entweder durch Oxydation von *i*- (resp. auch *n*-) Diazotaten oder durch Anhydrisirung der salpetersauren Alphylamine mittels Essigsäureanhydrid [2]) — viele auch nach beiden Methoden — dargestellt. In einem Fall, beim *p*-Chloranilinnitrat, verlief der Anhydrisirungsprocess insofern unerwartet, als nicht die gesuchte *p*-Chlordiazobenzolsäure, sondern deren Nitrirungsproduct $C_6H_3 . \overset{4}{Cl} . (\overset{2}{N}O_2) . (\overset{1}{N_2}O_2H)$ entstand.

Die N-Ester wurden aus den Natriumsalzen, die O-Ester aus den Silbersalzen der Nitramine mittels Jodmethyl hergestellt; häufig liess sich constatiren, dass nicht nur die Silber-, sondern auch die Natrium-Verbindungen Gemische der zwei isomeren Ester erzeugen. Die O-Ester konnten in drei Fällen (s. unten) in reinem krystallisirtem Zustand gewonnen werden; im Uebrigen lagen sie nur in öliger Form vor und mögen alsdann, da eine Reinigung kaum möglich ist, mehr oder minder grosse Mengen der N-Ester enthalten haben.

Die Umlagerung der Diazosäuren sowie ihrer N-Ester in kernnitrirte Amine

$$\overset{I}{Alph} . NR . NO_2 \rightarrow \overset{II}{Alph}<^{NO_2}_{NHR} \begin{matrix}(2)\\(1)\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}(4)\\(1)\end{matrix}$$

wurde bewerkstelligt:

[1]) ibid. 15, 165. [2]) Diese Berichte 28, 399.

1) durch kochende, verdünnte Mineralsäuren (bei manchen sehr beständigen Nitraminen, z. B. $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NO_2 & (1)\\ N_2O_2H & (4)\end{matrix}$ nicht zweckmässig),

2) durch Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte, ätherische (ev. auch ligroinische) Lösung der Säure,

3) durch eine bei 0—10° zur Wirkung gelangende Mischung von Eisessig und englischer Schwefelsäure.

Bei Anwendung der dritten, in den meisten Fällen empfehlenswerthesten Methode liess sich unschwer constatiren, dass die Nitramine unter dem Einfluss der Mineralsäure zum Theil in Diazoniumsalze umgewandelt werden — eine Erscheinung, welche vermuthlich auf primär erfolgende Abspaltung von salpetriger Säure zurückzuführen ist. Bei Anwendung der N-Diazosäureester war diese Begleiterscheinung niemals wahrzunehmen.

p-Nitrodiazobenzolsäure, $\overset{1}{NO_2}\,.\,C_6H_4\,.\,(\overset{4}{NH}\,.\,NO_2)$

von Robert Dietrich[1]).

Hell goldgelbe, centimeterlange, büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmp. 110—111°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

Procente:	C 39.34,	H 2.73,	N 22.95.
Gef. »	» 39.51, 39.57,	» 2.93, 3.02,	» 22.93, 22.81.

Na-Salz. Gelbe Tafeln. Ber. für $C_6H_4NaN_3O_4$.

Procente: Na 11.22.
Gef. » » 11.15.

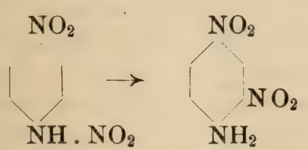
Pb-Salz. Hellgelbe Fällung. Ber. für $C_6H_4pbN_3O_4$.

Procente: Pb 36.14.
Gef. » » 36.23.

Ag-Salz. Hellgelbe Fällung. Ber. für $C_6H_4AgN_3O_4$.

Procente: Ag 37.24.
Gef. » » 37.17.

Unter bestimmten Umständen isomerisirt sich die Säure zu 2.4-Dinitranilin (Schmp. 176°):



Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

Procente: N 22.95,
Gef. » » 22.97.

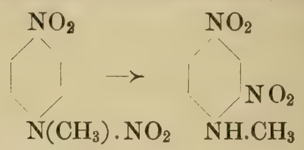
[1]) Inaug.-Dissert. Zürich 1894.

N-Methylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure, $C_6H_4<^{N(CH_3).NO_2}_{NO_2}$. Feine, hell goldgelbe, stark lichtbrechende Nadeln. Schmp. 140°; unzersetzt mit Dampf flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

	Procente:	C 42.64,	H 3.55,	N 21.32.
Gef.	»	» 42.87,	» 3.78,	» 21.15.

Leicht isomerisirbar zu 2.4-Dinitromethylanilin (Schmp. 175°):



Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

	Procente:	N 21.32.
Gef.	»	» 21.19.

N-Aethylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure, $C_6H_4<^{NO_2}_{N(C_2H_5).NO_2}$. Lange, schwach gelbliche, glänzende Nadeln. Schmp. 90° [1]); dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

	Procente:	N 19.90.
Gef.	»	» 20.04.

O-Methylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure, $C_6H_4<^{NO_2}_{N_2O.OCH_3}$. Lichtgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmp. 109.5°. Dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

	Procente:	C 42.64,	H 3.55,	N 21.32.
Gef.	»	» 42.83,	» 3.84,	» 21.14, 21.09.

Erzeugt mit Mineralsäuren *p*-Nitrophenyldiazoniumsalze, mit (methylalkoholischem) Kali Iso-*p*-nitrobenzoldiazotat. Unter den Bedingungen, unter welchen sich der N-Ester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure zu Dinitromethylanilin umlagert, liefert er dieses nicht, wohl aber (neben Diazoniumsalz und *p*-Nitrophenol) 2.4-Dinitranilin, vermuthlich erzeugt aus dem Verseifungsproduct des O-Esters, nämlich aus *p*-Nitrodiazobenzolsäure.

O-Aethylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure, $C_6H_4<^{NO_2}_{N_2OOC_2H_5}$. Schwach gelbe Blättchen. Schmp. 83°. Dampfflüchtig.

---

[1]) Hr. Seitz (Dissert. S. 57) konnte die Schmelzpunktsangabe von Hrn. Dietrich (120°, Dissert. S. 40) nicht bestätigen; er fand auch, dass bei der Aethylirung des Na-Salzes O- und N-Ester nebeneinander entstehen.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.90.
Gef. » » 19.99.

m-Nitrodiazo-o-toluolsäure, $\overset{3}{NO_2} . C_6H_3 . (\overset{1}{CH_3}) . (\overset{6}{NH} . NO_2)$

von Carl Seitz[1]).

Glänzend gelbe Nadeln. Schmp. 103°.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: C 42.7, H 3.6.
Gef. » » 43.4, » 4.2.

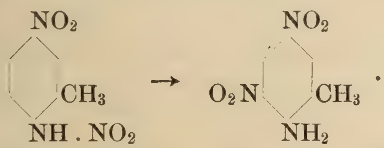
Na-Salz. Goldgelbe Nadeln. Ber. für $C_7H_6NaN_3O_4$.

Procente: Na 10.5.
Gef. » » 10.3.

Ag-Salz. Gelbe Fällung. Ber. für $C_7H_6AgN_3O_4$.

Procente: Ag 35.5.
Gef. » » 35.0.

Die Diazosäure ist leicht isomerisirbar zu Dinitro-*o*-toluidin (Schmp. 211°):



Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

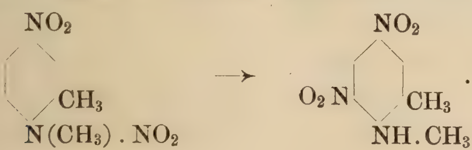
Procente: N 21.3.
Gef. » » 21.5.

N-Methylester, $\overset{3}{NO_2} . C_6H_3 . (\overset{1}{CH_3}) . (N(\overset{6}{CH_3}) . NO_2)$. Schwach gelbe, wawellitartige, glänzende Krystalle. Schmp. 70.5°. Dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.91.
Gef. » » 20.00.

Leicht isomerisirbar zu Dinitromethyltoluidin (Schmp. 128°):



Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.91.
Gef. » » 20.30.

[1]) Inaug.-Diss. Zürich 1895.

O-Methylester, $\overset{3}{NO_2}.C_6H_3.(\overset{1}{CH_3}).(N_2\overset{6}{O}OCH_3)$ (aus dem Silbersalz der Säure zugleich mit N-Ester erzeugt). Schwach gelbe, radial angeordnete Nadeln. Schmp. 110⁰[1]). Dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.28.

o-Nitrodiazobenzolsäure, $\overset{1}{NO_2}.C_6H_4.(\overset{2}{N}H.NO_2)$,

von Alfr. Voss[2]).

Hellgelbe, glänzende Nädelchen oder braungelbe, zu Bündeln vereinte, stark lichtbrechende, glänzende Tafeln. Schmp. 65.5⁰; schmeckt intensiv süss.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

Procente: C 39.34, H 2.73, N 22.95.

Gef. » » 39.43, » 3.10, » 22.94.

Ag-Salz. Citronengelbe Fällung. Ber. für $C_6H_4AgN_3O_4$.

Procente: Ag 37.24.

Gef. » » 37.15.

Pb-Salz. Gelber Niederschlag. Ber. für $C_6H_4pbN_3O_4$.

Procente: Pb 36.14.

Gef. » » 36.21.

Die Diazosäure lagert sich leicht um zu 2.6-Dinitranilin (Schmp. 137.5⁰):



Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

Procente: C 39.34, H 2.73, N 22.95.

Gef. » » 39.15, » 2.99, » 23.16.

N-Methylester, $\overset{1}{NO_2}.C_6H_4.(\overset{2}{N}CH_3.NO_2)$. Büschelartig gruppirte, glänzend hellgelbe Nadeln. Schmp. 67⁰. Mit Dampf (langsam) flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

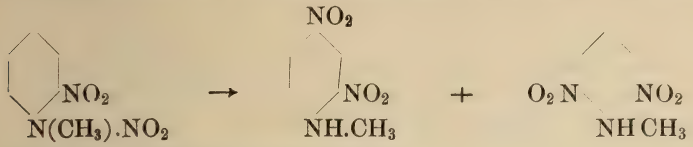
Gef. » » 42.63, » 3.88, » 21.30.

---

[1]) Die Schmelzpunktbeobachtung von Hrn. Seitz ist insofern merkwürdig und controllbedürftig, als sonst die O-Ester der Diazosäuren niederer schmelzen, als die N-Ester.

[2]) Inaug.-Dissert. Zürich 1895.

Säuren lagern den Ester theils zu 2.4-Dinitromethylanilin (Schmp. 174.5—175°), theils zu 2.6-Dinitromethylanilin (Schmp. 106°) um:



Analyse des 2.4-Dinitro-1-methylanilins:

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.35.

Analyse des 2.6-Dinitro-1-methylanilins:

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.41.

O-Methylester, $\overset{1}{NO_2} . C_6H_4 . (N_2\overset{2}{O}OCH_3)$, entsteht durch Methylirung von *o*-nitrodiazobenzolsaurem Silber; braungelbes, dampfflüchtiges Oel, das möglicher Weise etwas von dem isomeren, gleichzeitig in überwiegender Menge erzeugten N-Ester enthält.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.01.

m-Nitro-p-diazotoluolsäure, $\overset{3}{NO_2} . C_6H_4 . (\overset{1}{CH_3}) . (\overset{4}{NH} . NO_2)$,

von Alfr. Voss[1]).

Seideglänzende, hellgelbe Nadeln. Schmp. 79°. Im Gegensatz zur *o*-Nitrodiazobenzolsäure geschmacklos.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.71, » 3.89, » 21.42. (E. Hoff.)

Ag-Salz. Dicker, hellgelber Niederschlag. Ber. für $C_7H_6AgN_3O_4$.

Procente: Ag 35.52.

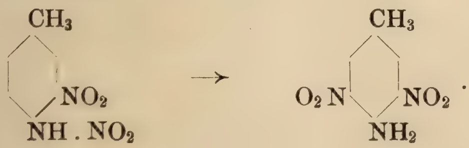
Gef. » » 35.40.

Bleisalz. Eigelbe Fällung. Ber. für $C_7H_6pbN_3O_4$.

Procente: Pb 34.44.

Gef. » » 34.52.

Die Säure lagert sich leicht um in das Dinitrotoluidin, $\overset{1}{CH_3} . \overset{3}{NO_2} . \overset{4}{NH_2} . \overset{5}{NO_2}$ (Schmp. 167—168°):



[1]) Inaug.-Dissert. Zürich 1895.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.33.

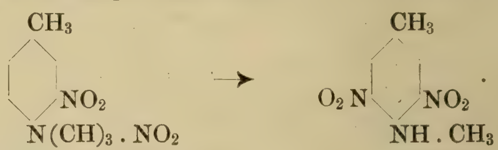
N-Methylester, $\overset{3}{NO_2} . C_6H_3 . (\overset{1}{CH_3}) . (\overset{4}{N}CH_3 . NO_2)$. Hellgelbe, derbe, glasglänzende Nadeln. Schmp. 105—105.5°. Langsam (unter spurenweiser Zersetzung) mit Dampf flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.05.

Lagert sich unter der Einwirkung von Säuren um in 3.5-Dinitro-4-methyltoluidin (Schmp. 128—128.5°):



Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 19.96.

O-Methylester, $\overset{3}{NO_2} . C_6H_3 . (\overset{1}{CH_3}) . (N_2\overset{4}{O}OCH_3)$. Gelbes, dampfflüchtiges Oel.

p-Diazotoluolsäure, $C_6H_4 . (\overset{1}{CH_3}) . (\overset{4}{NH} . NO_2)$.

von Ernst Hoff[1]).

Perlmutterglänzende, silberweisse Blättchen oder netzartig verzweigte, dünne, glasglänzende Nadeln. Schmp. 52—53°.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: C 55.27, H 5.27, N 18.42.

Gef. » » 55.67, » 5.62, » 18.52.

Ag-Salz. Weisse Fällung. Ber. für $C_7H_7AgO_2N_2$.

Procente: Ag 41.70.

Gef. » » 41.06.

Ba-Salz. Weisse Nadeln (aus Wasser). Ber. für $C_7H_7baO_2N_2$.

Procente: Ba 31.21.

Gef. » » 31.80.

Die Säure lagert sich leicht um in *m*-Nitro-*p*-toluidin (Schmp. 115—116°):



[1]) Inaug.-Dissert. Berlin 1896.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: N 18.42.

Gef. » » 18.56.

o-Diazotoluolsäure, $C_6H_4.(\overset{1}{C}H_3).(NH.\overset{2}{N}O_2)$.

Von Fritz Stingelin.

Schwach gelbes Oel — wenn ganz rein, wahrscheinlich farblos.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: N 18.42.

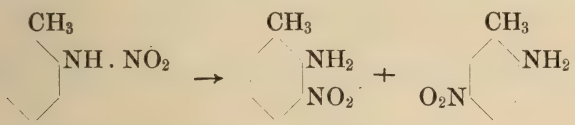
Gef. » » 17.75.

Ag-Salz. Flockiger Niederschlag. Ber. für $C_7H_7AgN_2O_2$.

Procente: Ag 41.70.

Gef. » » 41.89.

Die Säure isomerisirt sich leicht zu einem Gemenge von *o*-Nitro-*o*-toluidin (Schmp. 94—94.5°) und *p*-Nitro-*o*-toluidin (Schmp. 130°):



Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$ (Schmp. 94—94.5°).

Procente: N 18.42.

Gef. » » 18.41.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$ (Schmp. 130°).

Procente: N 18.42.

Gef. » » 18.46.

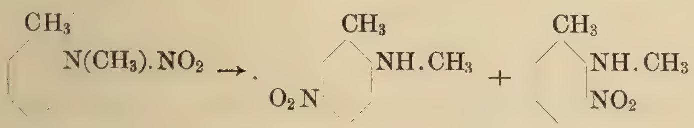
N-Methylester, $C_6H_4.(CH_3).(NCH_3.NO_2)$. Gelbliches Oel.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » » 57.82, » 5.80, » 17.06.

Lagert sich um in ein Gemisch von *p*-Nitro-*o*-methyltoluidin (Schmp. 137°) und *o*-Nitro-*o*-methyltoluidin (als gelbrothes Oel erhalten):



Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$ (Schmp. 137°).

Procente: N 16.87.

Gef. » » 17.08.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$ (Oel).

Procente: N 16.87.

Gef. » » 17.03.

O-Methylester. Oel von angenehm blumenartigem Geruch.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 16.87.
Gef. » » 16.46.

p-Bromdiazobenzolsäure, $C_6H_4 . \overset{1}{Br}(\overset{4}{NH} . NO_3)$.

Von Armand Stiegelmann[1]).

Glasglänzende, weisse Nadeln. Schmp. 102°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2Br$.

Procente: C 33.18, H 2.30, N 36.86.
Gef. » » 33.13, » 2.51, » 36.59 (E. Hoff).

Ag-Salz. Weisse Fällung. Ber. für $C_6H_4AgN_2O_2Br$.

Procente: Ag 33.33.
Gef. » » 33.26.

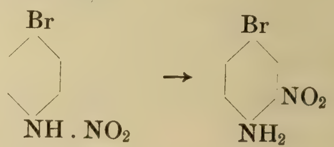
Ba-Salz. Glänzend weisse Nadeln. Ber. für $C_6H_4baN_2O_2Br$.

Procente: Ba 24.07.
Gef. » » 23.68.

K-Salz. Stark glänzende Blättchen. Ber. für $C_6H_4KN_2O_2Br$.

Procente: K 15.29.
Gef. » » 15.08.

Die Säure, reducirbar zu *p*-Bromisodiazobenzolkalium, *p*-Bromphenylhydrazin und *p*-Bromanilin, lagert sich leicht um zu *p*-Brom-*o*-nitranilin (Schmp. 111—112°):



Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2Br$.

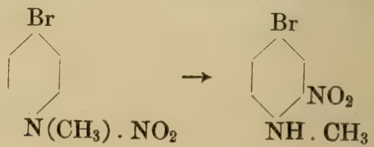
Procente: N 12.90.
Gef. » » 13.30.

N-Methylester, $Br . C_6H_4 . (NCH_3 . NO_2)$. Weisse glänzende Nadeln. Schmp. 83.5—84.5°. Dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_7BrN_2O_2$.

Procente: C 36.36, H 3.03, N 12.12.
Gef. » » 36.75, » 3.30, » 12.43.

Isomerisirt sich zu *p*-Brom-*o*-nitromethylanilin (Schmp. 100—101°):



[1]) Inaug.-Dissert. Strassburg 1896.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_2O_2Br$.

Procente: N 12.1.

Gef. » » 12.2.

Zink (und Essigsäure) reducirt den Ester zu *p*-Brommethylanilin und wahrscheinlich *p*-Bromphenyl-*α*-methylhydrazin.

O-Methylester als Oel, das vermuthlich noch N-Ester gelöst enthielt, erhalten.

_p_-Chlordiazobenzolsäure, $\overset{1}{C_6H_4 . Cl} . (NH_3 . \overset{4}{NO_2})$.

Von Fritz Stingelin.

Atlasglänzende weisse Nadeln. Schmp. 81—82°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2Cl$.

Procente:	C 41.76,	H 2.90,	N 16.24,	Cl 20.57.
Gef. »	» 41.44, 41.35,	» 3.27, 3.56,	» 16.32,	» 20.27.

K-Salz. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Ber. für $C_6H_4KN_2O_2Cl$.

Procente: K 18.54.

Gef. » » 18.38.

Ag-Salz. Weisser Niederschlag. Ber. für $C_6H_4AgN_2O_2Cl$.

Procente: Ag 38.64.

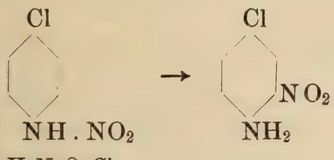
Gef. » » 38.28.

Bleisalz. Weisse Fällung. Ber. für $C_6H_4pbN_2O_2Cl$.

Procente: Pb 37.58.

Gef. » » 37.67.

Die Säure lagert sich leicht um zu *p*-Chlor-*o*-nitranilin (Schmp. 115°):



Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2Cl$.

Procente: Cl 20.57.

Gef. » » 20.49.

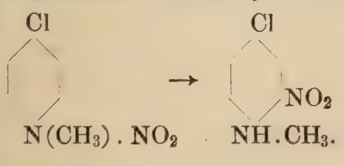
N-Methylester, $\overset{1}{Cl} . C_6H_4 . (NCH_3 . \overset{4}{NO_2})$. Glänzend weisse Nadeln. Schmp. 48—49°):

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_2O_2Cl$.

Procente: N 15.02, Cl 19.00.

Gef. » » 14.75, » 18.97.

Isomerisirt sich zu *p*-Chlor-*o*-nitromethylanilin (Schmp. 108—109°):



Analyse: Ber. für $C_7H_7N_2O_2Cl$.

Procente: C 45.04, H 3.76, N 15.02, Cl 19.00.

Gef. » » 44.45, 44.56, » 4.11, » 15.09, » 19.31.

O-Methylester, $Cl.C_6H_4.(N_2OOCH_3)$, nur als Oel von angenehm blumenartigem Geruch erhalten.

p-Chlor-*o*-nitrodiazobenzolsäure, $C_6H_3\overset{1}{Cl}.(\overset{3}{N}O_2).(NH.\overset{4}{N}O_2)$.

Von Fritz Stingelin.

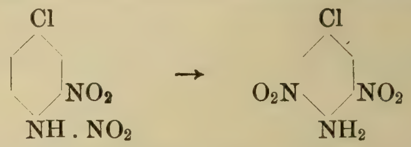
Kleine gelbe Nadeln. Schmp. 107—108°.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_3O_4Cl$.

Procente: C 33.10, H 1.84, N 19.31, Cl 16.32.

Gef. » » 32.38, » 2.11, » 19.08, » 16.75.

Isomerisirt sich zu *p*-Chlor-*o*,*o*-dinitranilin (Schmp. 144—145°):



Analyse: Ber. für $C_6H_4N_3O_4Cl$.

Procente: N 19.31.

Gef. » » 19.50.

Obige Säure wurde auf 3 verschiedenen Wegen erhalten:

1. Durch Oxydation von *n*- (resp. *i*-) *p*-Chlor-*o*-nitrophenyldiazotat.

2. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Chlor-*o*-nitranilinnitrat.

3. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Chloranilinnitrat.

In letzterem Falle ist also die Anhydrisirung des salpetersauren Salzes von einer Nitrirung begleitet, welche durch die während der Reaction erzeugte Salpetersäure bewirkt wird.

β-Diazonaphtalinsäure, $C_{10}H_7.(NH.NO_2)$.

Von Ottokar Boecking[1]).

Weisse, fettglänzende Blättchen. Schmelzpunkt — von der Art des Erhitzens abhängig — zwischen 131.5 und 136°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$.

Procente: C 63.83, H 4.26, N 14.90.

Gef. » » 63.72, » 4.63, » 14.96.

Na-Salz, weisse krystallinische Fällung (aus Alkohol). Ber. für $C_{10}H_7NaN_2O_2$.

Procente: Na 10.96.

Gef. » » 11.23.

---

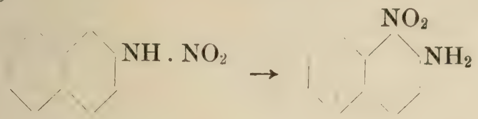
[1]) Inaug.-Dissert. Zürich 1894.

Ag-Salz, glänzend krystallinischer Niederschlag. Ber. für $C_{10}H_7AgN_2O_2$.

Procente: Ag 36.58.

Gef. » » 36.14.

Die Säure lässt sich leicht umlagern in 2-Amido-1-nitro-naphtalin (Schmp. 126°):



Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$.

Procente: N 14.93.

Gef. » » 15.06.

N-Methylester, $C_{10}H_7 . (NCH_3 . NO_2)$. Weisse, dendritisch angeordnete Nadeln. Schmp. 109°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 13.92.

Gef. » » 13.96.

O-Methylester, $C_{10}H_7 . (N_2OOCH_3)$. Durchsichtige, weisse Tafeln. Schmp. 40°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 13.92.

Gef. » » 14.01.

Zürich. Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnicums.

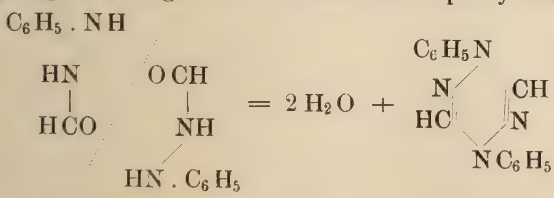
---

226. Eug. Bamberger: Notiz über Formylphenylhydrazin.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die mir durch ein Referat des Chem. Centralblatts unlängst bekannt gewordene Arbeit[1]) Pellizari's veranlasst mich, auf eine schon vor 5 Jahren von mir gemachte Beobachtung hinzuweisen, welche bisher nur in der 1895 erschienenen Dissertation meines Schülers Voss[2]) mitgetheilt worden ist:

Erhitzt man Formylphenylhydrazin, so zerfällt es — wenn auch nur in geringem Betrage — in Wasser und Diphenyltetrazolin:



[1]) Chem. Centralbl. 1897, 58. [2]) Zürich, 1895.

dieselbe Base, welche Ruhemann aus Phenylhydrazin, Chloroform und alkoholischem Kali dargestellt hat[1]):

15 g Formylphenylhydrazin[2]) werden im Oelbad langsam erhitzt; sobald eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung bemerkbar wird (was bei ca. 220° der Fall ist), lässt man die Temperatur auf 190—210° sinken, um sie noch zwei Stunden auf dieser Höhe zu halten. Der von Anilin u. A. durch einen Dampfstrom befreite krystallinische Kolbeninhalt erscheint aus erkaltendem Benzol oder Alkohol in weissen seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 179—180°, welche alle Eigenschaften des Diphenyltetrazolins zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4$.

	Procente:	C 71.19,	H 5.08,	N 23.73.
Gef.	»	» 71.39, 71.15,	» 5.65, 5.43,	» 23.71, 23.98 (A. Voss).

Mol.-Gewicht:	Ber.	236.	
	Gef.	298	(siedendes Benzol).
	»	243.5	(» Chloroform).

Zur sicheren Identificirung diente noch das in glänzenden Nadeln krystallisirende und durch seine Schwerlöslickeit ausgezeichnete Jodmethylat, welches sich mit einem von Hrn. Ruhemann freundlichst übersandten Controllpräparat identisch erwies.

Formylphenylhydrazin liefert beim Erhitzen nur geringe Mengen des Diphenyltetrazolins; alle Versuche, die Ausbeute durch Zusatz wasserentziehender Mittel zu heben, waren erfolglos.

Durch Anhydrisirung von Acetylphenylhydrazin auf analogem Wege Dimethyldiphenyltetrazolin darzustellen, gelang nicht.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 53, 850.

[2]) Nach Versuchen von Hrn. Dr. Krauss ist die (diese Berichte 27, 1522) von de Vries gegebene Vorschrift zur Darstellung des Formylphenylhydrazins sehr zweckmässig, aber dahin zu verbessern, dass man das Gemisch von Ameisensäure und Phenylhydrazin über freier Flamme bis zu beginnendem Sieden erwärmt; der nach dem Abkühlen ausgeschiedene, nach 12 Stunden abgesaugte und mit etwas Aether gewaschene Krystallbrei schmilzt direct bei 145°.

227. C. W. Blomstrand: Bemerkung zu den neuesten Arbeiten von Hantzsch[1]).

(Eingegangen am 25. Mai.)

Die kürzlich von Hantzsch veröffentlichte Kritik der Ansichten über die Diazoisomerien, welche, im Thatsächlichen auf Bamberger's Arbeiten gestützt, in meinem Aufsatze »Zur Diazofrage« am Ende des vorigen Jahres im »Journal für praktische Chemie« ausgesprochen worden sind, wird demnächst in demselben Journale beantwortet werden. Dort werden auch die von Hantzsch gegen Bamberger's Experimentalergebnisse gerichteten Angriffe zurückgewiesen werden, und zwar, wo es nöthig erschienen ist, auf Grund von Controllversuchen, welche Bamberger neuerdings ausgeführt und deren Resultate er mir schriftlich mitgetheilt hat.

Ich habe dies erwähnen wollen, weil es sonst für die Leser der »Berichte«, welche nicht im Besitze des erwähnten Journals sind, den Anschein haben könnte, als wären die Angriffe unberücksichtigt gelassen worden.

Bezüglich des Umstandes, dass Bamberger nicht selbst in den »Berichten« seine Versuchsergebnisse mittheilt, genügt es an seine Erklärung[2]) zu erinnern.

Lund, Mai 1897.

228. Hugo Eckenroth und Georg Koerppen: Ueber einige Derivate des *o*-Benzoësäuresulfinids (Saccharin). II.

[Mittheilung aus dem chem. Institut zu Ludwigshafen a/Rhein.]
(Eingegangen am 31. Mai.)

In einer früheren Mittheilung[3]) erwähnten wir bei der Darstellung des Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfinids die Bildung eines Nebenproductes, des »Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinids«,

$$C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}N\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,N{<}^{CO}_{SO_2}{>}C_6H_4.$$

Schliesst man in eine Bombenröhre berechnete Mengen Saccharinnatrium, Aethylenbromid und etwas Alkohol ein und erhitzt auf 150⁰, so entsteht zum grössten Theil Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid, neben kleinen Mengen Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinid. Zu grösseren Ausbeuten der Aethylenverbindung gelangt man jedoch, wenn man Saccharinnatrium, Aethylenbromid und etwas Alkohol

[1]) Diese Berichte **30**, 339 und 627. [2]) Diese Berichte **29**, 1390.
[3]) Eckenroth und Koerppen, diese Berichte **29**, 1050.

mehrere Tage lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct wird nunmehr mit kochendem Alkohol ausgezogen, wodurch die Bromäthylverbindung in Lösung geht und ein graues Pulver zurückbleibt. Dieses wird in ziemlich viel Eisessig aufgelöst und mehrere Stunden mit Thierkohle gekocht. Aus dem farblosen Filtrat scheiden sich dicke, glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 245—246° ab.

Das Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinid ist löslich in siedendem Eisessig, nahezu unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_6N_2S_2$.

Procente: C 48.97, H 3.06, N 7.14, S 16.32.
Gef. » » 48.24, » 3.42, » 7.24, » 16.57.

Oxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.C_2H_4OH$.

Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid wird mit wenig Wasser gekocht und so lange verdünnte Natronlauge tropfenweise zugesetzt, bis die Flüssigkeit selbst nach mehrstündigem Erhitzen noch alkalisch bleibt. Darauf wird mit Salzsäure neutralisirt. Der Niederschlag wird aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle bilden kleine verwachsene Nadeln, die den Schmelzpunkt 183° zeigen.

Das Oxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid ist in Alkohol, Benzol und Eisessig sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NSO_4$.

Procente: C 47.57, H 3.96, N 6.16, S 14.09.
Gef. » » 47.36, » 4.06, » 6.39, » 14.12.

Methylendi-*o*-benzoësäuresulfinid,

$$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.CH_2.N<^{CO}_{SO_2}>C_6H_4.$$

10 g *o*-Benzoësäuresulfinid werden in 70-procentiger Schwefelsäure aufgelöst und vorsichtig unter Kühlung die berechnete Menge 40-procentiger Formaldehydlösung hinzugefügt. Man erwärmt auf dem Wasserbade so lange auf 40°, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Das Methylendi-*o*-benzoësäuresulfinid ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und bildet unter dem Mikroskop betrachtet sechsseitige Tafeln, die bei 290° schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gering, da sich das meiste *o*-Benzoësäuresulfinid in saures sulfobenzoësaures Ammon resp. in Sulfobenzoësäure und Ammoniumsulfat verwandelt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}N_2S_2O_6$.

Procente: C 47.61, H 2.64, N 7.40, S 16.93.
Gef. » » 47.5, » 2.75, » 7.71, » 17.00.

Ameisensäureäthylester-*o*-benzoësäuresulfinid,

$$C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\,.\,CO\,.\,OC_2H_5.$$

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Saccharinnatrium am Rückflusskühler. Das Rohproduct wird mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt; es bildet ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 136°, in Wasser nicht löslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether.

Der Körper ist leicht zersetzlich, schon durch längeres Kochen mit Wasser wird er in Saccharin, Alkohol und Kohlensäure gespalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9O_5NS$.

Procente:	C 47.05,	H 3.52,	N 5.49,	S 12.54.
Gef.	»	» 46.65,	» 3.81,	» 5.80,	» 12.76.

Essigsäuremethylester-*o*-benzoësäuresulfinid und
Essigsäureäthylester-*o*-benzoësäuresulfinid,

$$C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\,.\,CH_2\,.\,COOCH_3 \quad \text{und} \quad C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5.$$

Diese beiden Körper werden durch Einwirkung von Saccharinnatrium auf Chloressigsäuremethylester resp. Aethylester am Rückflusskühler gewonnen. Sie bilden beide weisse krystallinische Verbindungen, in Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Schmelzpunkt des Methylesters liegt bei 118°, während der Aethylester bei 104° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9O_5NS$.

Procente:	C 47.05,	H 3.52,	N 5.49,	S 12.54.
Gef.	»	» 46.73,	» 3.90,	» 5.68,	» 12.87.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_5NS$.

Procente:	C 49.07,	H 4.08,	N 5.20,	S 11.89.
Gef.	»	» 48.59,	» 4.72,	» 5.84,	» 12.08.

Benzoyl-*o*-benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\,.\,COC_6H_5$.

Erhitzt man molekulare Mengen Benzoylchlorid und *o*-Benzoësäuresulfinidnatrium in einer Bombenröhre 2 Stunden auf 225°, so tritt zum Theil Reaction ein. Der Röhreninhalt wird mit Aether, später mit heissem Wasser ausgekocht und der ungelöst gebliebene Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der erkalteten Lösung fallen lange, derbe, weisse Nadeln aus, die bei 165° schmelzen.

Das Benzoyl-*o*-benzoësäuresulfinid ist in Wasser, Aether, Benzol unlöslich, in heissem Alkohol sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9NSO_4$.

Procente:	C 58.53,	H 3.13,	N 4.88,	S 11.14.
Gef.	»	» 58.17,	» 3.34,	» 5.27,	» 11.45.

Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr gering, und alle Versuche, dieselbe zu verbessern, waren vergeblich. Es wurde deshalb von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers Abstand genommen.

Phenoxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid,

$$C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N.CH_2.CH_2.OC_6H_5.$$

o-Benzoësäuresulfinidnatrium wurde mit der berechneten Menge β-Bromäthylphenyläther kräftig geschüttelt und im Oelbad 3 Stunden vorsichtig auf 250° erhitzt. Das dunkelbraune Reactionsproduct wurde nach dem Kochen mit Wasser aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt, und schieden sich beim Erkalten dicke glänzende Würfel ab, die bei 81—82° schmelzen. Das Phenoxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NSO_4$.

Procente:	C 59.4,	H 4.25,	N 4.62,	S 10.56.
Gef. »	» 59.27,	» 4.31,	» 5.09,	» 10.65.

Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure,

$$C_6H_4<{}^{COOH}_{SO_2.NH.CH_2.CH_2.OC_6H_5}.$$

Durch Erhitzen mit alkoholischem Natrium wird das Phenoxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid zu Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure aufgespalten. Die alkalische Flüssigkeit wird stark verdünnt und mit Salzäure angesäuert. Aus der anfangs milchigen Trübung scheiden sich nach längerem Stehen glänzende weisse Blättchen ab, die bei 139° schmelzen. Die Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure ist in Wasser unlöslich, in den bekannten Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NSO_5$.

Procente:	C 56.07,	H 4.67,	N 4.34,	S 9.96.
Gef. »	» 55.9,	» 4.79,	» 4.66,	» 10.15.

Spaltung der Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure mittels Salzsäure.

Beim mehrstündigen Erhitzen der Phenoxäthyl-*o*-amidosulfobenzoësäure mit concentrirter Salzsäure tritt eine theilweise Zurückbildung in Phenoxäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid ein. Der andere Theil spaltet sich in salzsaures Phenoxäthylamin[1]) vom Schmelzpunkt 215° und in *o*-Sulfobenzoësäure.

---

[1]) Schmidt, diese Berichte 22, 3249.

Pikryl-*o*-benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.C_6H_2(NO_2)_3$.

Von Halogenverbindungen, die das Halogen im Kern enthalten, wurde Pikrylchlorid auf *o*-Benzoësäuresulfinidnatrium einwirken gelassen. Es wurden molekulare Mengen innig vermischt und im Oelbade vorsichtig auf 220° erhitzt. Es findet bei dieser Temperatur ein starkes Aufschäumen der dünnflüssigen Masse statt und die Reaction ist vollendet. Nach dem Entfernen des Chlornatriums mit heissem Wasser wird die feste gelbe Masse in viel Eisessig gelöst und längere Zeit am Rückflusskühler mit Thierkohle gekocht. Aus dem erkalteten Filtrat fällt das Pikryl-*o*-benzoësäuresulfinid in dicken, glänzenden, gelben Würfeln aus, die bei 262° schmelzen und in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol unlöslich sind, sich aber in viel heissem Eisessig lösen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6N_4SO_9$.

Procente: C 39.59, H 1.52, N 14.21, S 8.12.

Gef. » » 39.44, » 1.82, » 14.67, » 8.33.

Spaltung des Pikryl-*o*-benzoësäuresulfinids.

Pikryl-*o*-benzoësäuresulfinid bildet mit alkoholischem Natrium behandelt nicht die entsprechende Pikryl-*o*-amidosulfobenzoësäure, sondern es wird ebenso wie durch Salzsäure in *o*-Benzoësäuresulfinid und Pikrinsäure resp. deren Natriumsalze gespalten.

229. O. Bleier: Ueber Stickstoffverbrennung.

[Zweite vorläufige Mittheilung.[1]]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Der Stickstoff wird, im richtigen Verhältniss mit Sauerstoff gemischt, in ein geeignetes Gefäss gebracht, (z. B. eine emaillirte Autoclave oder eine sehr starkwandige Explosionspipette), in welchem sich verdünntes Alkali befindet, und eine grössere Menge Knallgas hineingepumpt. Das Gemenge wird zur Explosion gebracht, und die erzeugten Stickstoffoxyde durch Umschütteln mit dem Alkali entfernt. Dann wird von neuem Knallgas hineingebracht, usw. — Diese Operation wird öfter wiederholt.

[1]) Diese Berichte 30, 701.

230. Victor Meyer und Wilhelm Molz: Ueber angebliche Umlagerungen in der Mesitylenreihe.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Das »Mesitylen aus Aceton«, an dessen Reinheit früher niemals ein Zweifel bestanden hat, ist in jüngster Zeit mehrfach Gegenstand schweren Verdachtes gewesen. Lucas[1]) in Würzburg und Sohn[2]) in Heidelberg fanden fast gleichzeitig, dass die Mesitylencarbonsäure, welche man durch Carboxyliren des Mesitylens auf dem Wege über die Glyoxylsäure erhält, stets eine Beimengung einer Säure enthält, welche den Schmp. 168° besitzt, sich glatt esterificiren lässt und welche daher von ihnen für Prehnitylsäure (Carbonsäure des 1, 2, 3-Trimethylbenzols) gehalten wurde.

Lucas schloss hieraus, dass das Mesitylen aus Aceton ein Gemisch von 1, 3, 5- und 1, 2, 3-Trimethylbenzol sei, und Hantzsch[3]), in dessen Laboratorium Lucas seine Versuche ausführte, veröffentlichte eine eingehende und weittragende theoretische Betrachtung, um die Entstehung des isomeren Trimethylbenzols aus Aceton zu erklären. Demgegenüber betonte V. Meyer[4]) sogleich nach der Ausführung der Lucas'schen und Sohn'schen Arbeiten, dass zu der gezogenen Schlussfolgerung kein triftiger Grund vorliege, dass es vielmehr möglich erscheine, dass das Mesitylen selbst einheitlich sei und dass die abnorm entstehende Säure erst beim Carboxyliren gebildet werde. Eine eingehende experimentelle Untersuchung von uns[5]), welche bald darauf von Lucas[6]) bestätigt wurde, erhob diese Vermutung zur Gewissheit.

Während sonach der angegriffene Ruf des »Mesitylens aus Aceton« wieder hergestellt war, hat sich der gleiche Verdacht nunmehr auf ein bisher ebenso unbescholtenes Derivat desselben geworfen. Nachdem Lucas sich überzeugt hatte, dass auch absolut reines Mesitylen beim Carboxyliren die »isomere« Säure in kleinen Mengen erzeugt, erklärt er nunmehr zwar das Mesitylen aus Aceton für einen einheitlichen aromatischen Kohlenwasserstoff, schliesst aber[7]), dass die Umlagerung zu Hemellitholderivaten bei der $AlCl_3$-Synthese eintrete. Er muss also annehmen, dass das Acetomesitylen, die erste Uebergangsstufe zur Darstellung der Mesitylen-Carbonsäure, ein Gemenge von Isomeren sei.

Diese Annahme erschien uns von vornherein so wenig wahrscheinlich, dass wir uns zu einer experimentellen Prüfung derselben entschlossen.

[1]) Diese Berichte 29, 953.
[2]) Diese Berichte 29, 1397.
[3]) Diese Berichte 29, 958.
[4]) Diese Berichte 29, 1397.
[5]) Diese Berichte 29, 2831.
[6]) Diese Berichte 29, 2884.
[7]) Diese Berichte 29, 2886.

Dieselbe führte zu dem Resultate, dass der gegen das Acetoderivat gerichtete Verdacht ebenso wenig begründet ist, als der den Kohlenwasserstoff selbst betreffende. Beim Acetyliren findet keine Umlagerung statt, das Acetoderivat ist ein einheitlicher Körper. Demnach muss die »Umlagerung« in einem späteren Stadium vor sich gehen. Dies aufzusuchen haben wir uns bemüht, wobei wir die überraschende Thatsache fanden, dass die ganze Umlagerungserscheinung garnicht existirt. Die von Lucas und von Sohn für Hemellitholcarbonsäure gehaltene Säure erwies sich als eine anders zusammengesetzte Säure, welche ohne jede Umlagerung oder Verschiebung der Seitenketten entsteht, wie weiter unten ausführlich gezeigt wird. Sie hat zufälligerweise fast genau denselben Schmelzpunkt wie Prehnitylsäure, und da sie sich, ihrer chemischen Natur gemäss, glatt und fast quantitativ esterificiren lässt, ist es sehr entschuldbar, dass Lucas und Sohn sie für Prehnitylsäure hielten.

Untersuchung des Acetomesitylens auf seine Einheitlichkeit.

Zu unseren Versuchen wurde ein mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Mesitylen verwendet.

Wir unterwarfen 150 g reines käufliches Mesitylen von Dr. König unter Benutzung eines Linnemann'schen Aufsatzes einer sorgfältigen fractionirten Destillation und sammelten nur das constant bei 163—165° siedende auf. Hiervon wurden 100 g auf Acetomesitylen weiter verarbeitet und zwar in 2 Portionen zu 50 g.

Die Acetylirung geschah folgendermaassen: In einem Kolben wurden 50 g Mesitylen mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 125 g frisch destillirtem Acetylchlorid versetzt; hierzu wurde allmählich in kleinen Portionen 50 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben, worauf wir das Reactionsgemisch eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen liessen. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff möglichst rasch abdestillirt und das Reactionsproduct in der üblichen Weise vorsichtig mit Eiswasser zersetzt. Das gebildete Keton wurde mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Wir erhielten so aus 100 g Mesitylen 119 g Acetomesitylen. Das erhaltene Acetoderivat wurde nun nach derjenigen Methode [1]) untersucht, welche uns schon früher zum Nachweise der Einheitlichkeit des Mesitylens gedient hatte. Wie aus den Untersuchungen von V. Meyer und Pavia [2]) folgt, giebt das Mesitylen bei der Acetylirung mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid ein Biacetylderivat, während seine Isomeren Monoderivate liefern. Ebenso lässt sich das Acetomesitylen durch

[1]) Diese Berichte 29, 2831.

[2]) Diese Berichte 29, 2564.

nochmalige Acetylirung mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid in ein Diacetylderivat überführen, während seine Isomeren hierzu nicht befähigt sind. Um nun das Monoderivat auf die Anwesenheit eines Isomeren zu prüfen, haben wir es der Diacetylirung unterworfen und uns überzeugt, dass dasselbe vollständig und ohne Rückstand in das Diacetoderivat des Mesitylens übergeführt wird.

Dieser Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt: Zunächst wurde das Acetomesitylen einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge desselben ging bei 235 — 237° über und nur durch sehr häufiges Wiederholen der Destillation liess sich eine kleine Fraction (10.6 g) gewinnen, die bei 237—242° überging. Wenn überhaupt vorhanden, musste das Acetohemellithol sich in dieser Fraction befinden. Um diese Frage zu entscheiden, wurden die 10.6 g mit 40 ccm Schwefelkohlenstoff und 21 g Chloracetyl versetzt und hierzu allmählich 50 g Chloraluminium hinzugegeben. Dann wurde das Reactionsgemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten und, nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, mit Eiswasser zersetzt. Wir erhielten so 11.4 g reines Diacetomesitylen. Der Thonteller, auf dem dasselbe abgepresst war, wurde mit Aether extrahirt und das so gewonnene Oel mit dem Vorlauf vereinigt. Wir erhielten auf diese Weise noch 1.6 g Oel, das sich in der oben beschriebenen Weise ebenfalls in Diacetomesitylen überführen liess.

Sonach ist erwiesen, dass beim Acetyliren des Mesitylens nur Acetomesitylen und kein Isomeres entsteht. Die Annahme von Lucas ist hiernach zu berichtigen.

An welcher Stelle tritt nun die Bildung einer von der Mesitylencarbonsäure verschiedenen Säure ein? Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Verlauf der

Oxydation des Acetomesitylens

in sorgfältigerer Weise, als es bisher geschehen zu sein scheint, verfolgt. Schon im vorigen Jahre haben V. Meyer und C. Sohn[1]) gezeigt, dass bei dieser Oxydation zuweilen statt der erwarteten Mesitylglyoxylsäure die entsprechende Mandelsäure gebildet wird.

Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches haben wir gefunden, dass stets neben der Glyoxylsäure etwas Mandelsäure in wechselnder Menge entsteht, welche letztere von den früheren Beobachtern übersehen worden ist[2]). Wir haben bei den von uns aus-

[1]) Diese Berichte 29, 846.

[2]) Die »Mandelsäure« giebt beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv fuchsinrothe Lösung, wodurch sich selbst Spuren derselben, die der Glyoxylsäure beigemengt sind, leicht verrathen. Das sehr interessante Condensationsproduct untersuche ich soeben mit Dr. Fritz.

Victor Meyer.

geführten Oxydationen nunmehr die beiden nebeneinander entstehenden Säuren scharf getrennt, wie weiter unten beschrieben wird. Die so völlig isolirten Säuren wurden dann einzeln der trocknen Destillation unterworfen.

Hierbei zeigte sich, dass die reine Glyoxylsäure fast nur Mesitylencarbonsäure liefert, welche nur Spuren einer leicht esterificirbaren Säure enthält. Die Mandelsäure dagegen lieferte zum weitaus grössten Theile eine Säure, welche den Schmelzpunkt der Prehnitylsäure besitzt, sich glatt und leicht esterificirt und nur sehr wenig der schwer esterificirbaren Mesitylencarbonsäure beigemengt enthält.

Sonach ist bewiesen, dass die Bildung der von der Mesitylencarbonsäure verschiedenen Säure dadurch erfolgt, dass sich bei der Oxydation Mandelsäure bildet, welche bei der Destillation in jene Säure übergeht.

Da die Bildung der Mandelsäure von bisher noch nicht ermittelten Bedingungen abhängt und daher der Menge nach eine wechselnde ist, so erklärt sich nun die von Lucas[1]) beobachtete Thatsache, dass zuweilen viel, zuweilen nur wenig »Prehnitylsäure« gebildet wird, wenngleich das angewandte Mesitylen stets frei von Isomeren war.

Im Folgenden die Einzelheiten der Versuche:

Zu je 25 g Acetonmesitylen setzte man 106 g Wasser und dazu im Laufe eines Tages aus einem Tropftrichter eine Lösung von 50 g Permanganat und 16 g Kali in 1700 g Wasser unter tüchtigem Rühren mittels einer Turbine. Nachdem die Flüssigkeit noch 12 Stunden gestanden hatte, war die grüne Farbe, die sie anfangs hatte, verschwunden, worauf von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde angesäuert und wiederum 12 Stunden stehen gelassen. Als wir nun dasselbe filtrirten, zeigte sich, dass sich nur eine ganz geringe Menge Säure in festem Zustand abgeschieden hatte, während das Meiste in Lösung blieb. Die feste Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sich zeigte, dass es fast reine Mandelsäure war, der eine geringe Menge Mesitylencarbonsäure beigemischt war. Das Filtrat wurde dann ausgeäthert und der Aether verdampft. Wir erhielten so aus 50 g Acetomesitylen 42 g Säure, die nach dem Verdampfen des Aethers als dickes Oel zurückblieb, das nur schwer erstarrte. Dieselbe bestand aus Mesitylglyoxylsäure und Mesitylmandelsäure. Um die beiden Säuren von einander zu trennen, erwies sich die fractionirte Krystallisation aus Aether und Ligroïn vortheilhaft. Wenn man nämlich die beiden Säuren in einer Mischung von Aether und Ligroïn löst und das Lösungs-

[1]) Diese Berichte 29, 2885.

mittel langsam verdunsten lässt, dann fällt zuerst ganz reine Mandelsäure aus. Dieselbe zeigte einmal aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 148° und ergab die Analyse:

Analyse: Ber. Procente: C 68.04, H 7.21.
Gef. « « 67.70, « 7.24.

Die Mesitylglyoxylsäure liess sich jedoch auf diese Weise nicht ganz rein erhalten, weshalb wir zu folgendem Mittel griffen. Das Filtrat von der Mandelsäure wurde vollständig eingedampft und die zurückgebliebene Säure mit Natriumbisulfitlösung verrieben. Hierbei geht die Glyoxylsäure in Lösung und kann so von der Mandelsäure, die ungelöst bleibt, abfiltrirt werden. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu dem Filtrat scheidet sich die Glyoxylsäure zunächst weiss ab, färbt sich jedoch in den nächsten Minuten schon gelb. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt schmilzt sie unter vorherigem Erweichen bei 114—117°. Auch durch kochenden Schwefelkohlenstoff lassen sich beide Säuren gut trennen, in welchem nur die Glyoxylsäure, nicht aber die Mandelsäure sich löst.

Von beiden Säuren wurden nun je 2 g getrennt der Destillation unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden sie in aufwärts gerichteten Retorten eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten und dann möglichst rasch in ein vorgelegtes Becherglas übergetrieben. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen und mit verdünntem Alkali ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung wurde die Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure gefällt, abfiltrirt und auf dem Wasserbad getrocknet. Wir erhielten so aus 2 g Glyoxylsäure 0.75 g und aus 2 g Mandelsäure 0.52 g Carbonsäure. Da ein Gemisch von 2 Säuren vorlag, wurden die Säuren nicht umkrystallisirt, sondern direct nach E. Fischer mit ca. 6 Theilen 3-procentiger holzgeistiger Salzsäure durch fünfstündiges Kochen esterificirt. Hierbei lieferte:

die Säure aus Glyoxylsäure nur 5.2 pCt. Ester,
diejenige aus Mandelsäure dagegen 79.7 pCt. Ester.

Die nicht esterificirte Säure erwies sich in beiden Fällen als Mesitylencarbonsäure. Die aus dem Ester (aus der Glyoxylsäure gewonnen) durch 2-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali erhaltene Säure, wurde aus Ligroïn umkrystallisirt. Sie fiel in feinen weissen Nadeln aus und schmolz bei 168°, besass also den Schmelzpunkt der Prehnitylsäure. α-Isodurylsäure, die Lucas[1]) neben Prehnitylsäure erhalten zu haben glaubt, vermochten wir nicht nachzuweisen.

Untersuchung der angeblichen Prehnitylsäure.

Im Besitze grösserer Mengen der angeblichen Prehnitylsäure, haben wir die freie Säure und deren Silbersalz analysirt, wobei uns die nicht unerhebliche Abweichung von der Zusammensetzung der

[1]) Diese Berichte 29, 2884.

Prehnitylsäure auffiel. Beim Vergleich mit den sonstigen etwa in Betracht kommenden Säuren bemerkten wir alsbald die Uebereinstimmung der vorliegenden Säure mit der Mesitylessigsäure. Die Schmelzpunkte beider Säuren fallen sehr nahe zusammen [168° und 166—167°] und beide müssen nach E. Fischer glatt esterificirbar sein.

Die Analysen unserer Säure und ihres Silbersalzes aber stimmten genau auf diese Säure, während sie im Kohlenstoffgehalt um 1 pCt., im Silbergehalt um 2 pCt. von der Prehnitylsäure, bezw. ihrem Ag-Salze abweichen:

Analyse der Säure und ihres Silbersalzes:

C:	Ber. f. Mesitylessigsäure	74.15,	Gef. 74.4 pCt.
H:	» » »	7.87,	Gef. 7.8 pCt.
Ag:	Ber. f. mesitylessigs. Silber	37.89,	Gef. 37.8 pCt.

Prehnitylsaures Silber würde aber 39.8 pCt. Ag. verlangen.

Auf unsere Veranlassung hat nunmehr auch Herr Sohn das Silbersalz seiner Säure analysirt; die Analyse derselben ergab:

Ag: Ber. f. mesitylessigsaures Silber 37.89, Gef. 37.74 pCt.

Zum Vergleich stellten wir uns die Mesitylessigsäure aus reiner Mesitylglyoxylsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff nach der Vorschrift von Dittrich und V. Meyer dar[1]). Alsbald ergab sich die Identität mit unserer Säure und ebenso mit der von Hrn. Sohn dargestellten Säure, von welcher dieser so freundlich war, uns ein Präparat zur Verfügung zu stellen. Alle 3 Säuren schmelzen bei 166—168°; aus verdünntem Alkohol krystallisiren sie in den gleichen, sehr charakteristischen, weissen Nadeln. Beim Nitriren geben alle drei völlig gleich krystallisirende Dinitrosäuren[2]), die sich auch unter dem Mikroskope identisch erwiesen und folgende Schmelzpunkte zeigten:

Dinitromesitylessigsäure	Schmp. 242—243°
Dinitroderivat der von Sohn dargestellten Säure . .	» 241—242°
Dinitroderivat der durch Destillation der Mandelsäure erhaltenen Säure	» 242—243°

Um jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, wurden die wohlkrystallisirten Dinitrosäuren im mineralogischen Institut des Herrn Geheimrath Rosenbusch von Herrn Daly untersucht. Die Prüfung ergab Folgendes: Alle drei Dinitrosäuren zeigen gerade Auslöschung, bei allen dreien ist die Längsachse gleich der Achse der grössten Elasticität. Die Flächenwinkel sind bei allen drei Säuren gleich; die Säuren erwiesen sich demnach als vollkommen identisch.

Auch die nicht nitrirten Säuren haben wir krystallographisch untersuchen lassen. Die Untersuchung ergab die Identität der

[1]) Ann. d. Chem. 264, 140.

[2]) vergl. Dittrich und V. Meyer l. c.

Säuren, jedoch nur dann, wenn sie unter genau denselben Bedingungen umkrystallisirt waren. Die Mesitylessigsäure krystallisirt nämlich aus verdünnten und concentrirten Lösungen nicht gleich, sondern in 2 krystallographisch bestimmt verschiedenen Formen, die sich aber durch Umkrystallisiren unter gleichen Bedingungen stets wieder in identische Formen überführen lassen. Diese Schwierigkeit fällt bei der Untersuchung der Dinitrosäuren fort.

Endlich wurden die drei Dinitrosäuren in ihre Methylester übergeführt: Sie gaben alle drei, als wir sie nach der Methode von Emil Fischer mit 5-procentiger holzgeistiger Salzsäure 5 Stunden lang in gelindem Sieden erhielten, quantitativ Ester, ein Verhalten, das die Dinitroprehnitylsäure als diorthosubstituirte Carbonsäure garnicht zeigen könnte. Aus Alkohol krystallisirten die erhaltenen Ester in langen prächtigen Nadeln, die folgende Schmelzpunkte zeigten:

Dinitromesitylessigsäuremethylester . . Schmp. 142°
Die beiden andern Ester schmolzen bei . . . . 141—142°

Das Ergebniss dieser Untersuchung lässt sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Wie das »Mesitylen aus Aceton« selbst, ist auch das daraus bereitete Acetomesitylen einheitlich und frei von Isomeren.

2. Durch Oxydation desselben entstehen in wechselnden Mengen Mesitylgloxyl- und Mesitylglykol-Säure (Mandelsäure).

3. Bei der trockenen Destillation liefert die Glyoxylsäure fast ausschliesslich Mesitylencarbonsäure neben nur Spuren einer esterificirbaren Säure; die Mandelsäure dagegen, neben nur wenig Mesitylencarbonsäure, hauptsächlich Mesitylessigsäure und zwar nach der Bruttogleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3 . CH . (OH) . COOH - O = C_6H_2(CH_3)_3 . CH_2 . COOH.$$

Diese Reaction verläuft nicht glatt, sondern unter erheblicher Verkohlung und Abspaltung grosser Mengen Wasser. Offenbar wird durch den abgegebenen Sauerstoff ein erheblicher Theil der Substanz verbrannt.

Irgend welche Andeutungen für eine Umlagerung der Methyl-Gruppen in dieser langen Umwandlungsreihe des Mesitylens sind nicht vorhanden.

Schliesslich möge noch folgende Bemerkung beigefügt sein:

Das Mesitylen besitzt offenbar — im Gegensatz zu manchem seiner Homologen — nur sehr geringe Neigung zur Verschiebung der Methylgruppen. Während z. B. symmetrisches Durol beim Sulfuriren in v-Durol übergeht, während beim Carboxyliren des absolut

reinen Durols nach der Methode von Gattermann (mit Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid) nur bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln reine Durolcarbonsäure, sonst aber ein Gemisch der Carbonsäuren aller drei Durole erhalten wird[1]), liefert das Mesitylen bei diesen Reactionen immer nur reine Mesitylenderivate. Ebenso ist durch vorstehende Arbeit gezeigt, dass auch die Umwandlung desselben in Carbonsäure nach der Methode der Acetylirung ohne jede Umlagerungserscheinung verläuft.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

231. Victor Meyer und W. Molz: Ueber *v*-Durolcarbonsäure.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor einiger Zeit wiesen Victor Meyer[2]) und seine Mitarbeiter, sowie Gattermann[2]) nach, dass die 3 Durolcarbonsäuren hochschmelzende, schön krystallisirte Körper sind, nachdem Claus[3]) zwei derselben als dicke Oele beschrieben, für die dritte, die Säure des *s*-Durols, den Schmelzpunkt 127^0 angegeben hatte, während ihr Schmelzpunkt in Wahrheit bei 176.5^0 liegt[4]). Es wurde ferner gezeigt, dass die Säuren genau dem Estergesetze entsprechen, dass also zwei derselben bei Behandlung nach der Methode von E. Fischer nicht —, die dritte aber leicht und vollständig esterificirt wird.

Da der Hauptbearbeiter des Gebietes, Claus, die von ihm beschriebenen Säuren überhaupt nicht unter Händen gehabt hatte, so wurde die genaue Feststellung der Eigenschaften dieser Säuren zu einer für die Systematik nothwendigen Aufgabe. Für die Säuren des Durols und Isodurols war diese durch V. Meyer und Erb sowie durch Gattermann bereits durch eingehende Untersuchungen gelöst. Für die dritte Durolcarbonsäure, welche von Gottschalk sowie V. Meyer und Wöhler als hochschmelzende Säure, von Claus dagegen als Oel beschrieben war, blieb aber eine genaue Feststellung der Eigenschaften noch wünschenswerth.

Die Säure ist nicht ganz leicht zu erhalten. Gottschalk giebt an[5]), dass man sie durch Oxydation von Pentamethylbenzol mit Salpetersäure rein erhalte. Nach diesem Verfahren erhielten wir sie aber stets nur in sehr geringer Menge.

---

[1]) V. Meyer und Wöhler, diese Berichte **29**, 2569.

[2]) Diese Berichte **29**, 831.

[3]) Journ. für prakt. Chem. N. F. **52**, 529.

[4]) Diese Berichte **29**, 2569.

[5]) Diese Berichte **20**, 3287.

V. Meyer und Wöhler[1]) erhielten sie als Nebenproduct beim Carboxyliren des festen Durols unter Umlagerung, doch ist sie auch auf diese Weise nicht leicht in grösserer Menge zu gewinnen.

Der beste Weg schien die Isolirung von *v*-Durol und Carboxylirung desselben.

Da wir von unseren früheren Versuchen im Besitze grösserer Mengen festen Durols waren, welches wir durch Behandeln von Mesitylen mit Chlormethyl und Aluminiumchlorid erhalten hatten, so gingen wir von diesem Kohlenwasserstoffe aus.

Nach Jacobsen[2]) verwandelt er sich beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in ein Gemisch der Sulfosäuren von Prehnitol (*v*-Durol) und Pseudocumol.

Aus diesem Gemenge mussten sich die Kohlenwasserstoffe *v*-Durol und Pseudocumol isoliren und, wegen der erheblichen Verschiedenheit ihrer Siedepunkte, durch Fractioniren trennen lassen. Diese Methode führte in der That zum Ziel, wie folgende Versuche beweisen.

Darstellung des *v*-Durols und Ueberführung desselben in Amid und Carbonsäure.

Die Darstellung der Sulfosäuren wurde genau nach dem von Jacobsen angegebenen Verfahren ausgeführt. 30 g Durol wurden mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dickflüssigen Brei angerieben und unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur 4 Tage lang stehen gelassen, dann 12 Stunden auf 45° erwärmt. Die Masse bräunte sich dabei stark und es trat der Geruch nach schwefliger Säure auf. Zur Entfernung des gebildeten Hexamethylbenzols wurde der Brei mit Wasser verdünnt und mit Ligroïn ausgeschüttelt. Das Säuregemisch wurde darauf mit Baryumcarbonat neutralisirt, vom gebildeten Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Wir erhielten so 34 g Sulfosalz. Da die beiden demselben zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe eine Siedepunktsdifferenz von 34° zeigen, sich also leicht durch fractionirte Destillation trennen lassen mussten, so verzichteten wir auf die umständliche Trennung der Säuren durch fractionirte Krystallisation ihrer Amide und schritten sofort zur Abspaltung der Sulfogruppe. Das Gemenge der Sulfosalze wurde mit mässig verdünnter Schwefelsäure (3 Volume concentrirte Schwefelsäure auf 1 Volum Wasser) auf 120° erhitzt und dann ein Strom von Wasserdampf hindurchgeleitet. Die Kohlenwasserstoffe liessen sich auf diese Weise glatt und fast quantitativ abspalten und gingen direct mit den Wasserdämpfen über.

Da die Carbonsäuren des Prehnitols und des Pseudocumols sich durch Esterification nicht trennen lassen, musste das zur Carboxy-

[1]) Diese Berichte **29**, 2569. [2]) Diese Berichte **19**, 1209.

lirung gelangende Prehnitol ganz rein sein, weshalb wir die erhaltenen Kohlenwasserstoffe einer sehr sorgfältigen fractionirten Destillation unterwarfen. Die hierdurch erlittenen Verluste waren ziemlich bedeutend, immerhin erhielten wir eine genügende Menge einer Fraction, die constant bei 202—204° siedete, also reines Prehnitol war.

Die Ueberführung derselben in die Carbonsäure geschah nach der Gattermann'schen Methode vermittels Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid.

Wir versetzten zu diesem Zwecke das erhaltene Prehnitol mit der gleichen Menge Harnstoffchlorid und der 5-fachen Menge Schwefelkohlenstoff. Hierzu wurde unter guter Kühlung allmählich die doppelte Gewichtsmenge fein gepulvertes Aluminiumchlorid gefügt und das Reactionsgemisch, nach 1-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur, vorsichtig mit Eiswasser zersetzt. Der unveränderte Kohlenwasserstoff wurde von dem gebildeten Amid durch Wasserdampfdestillation getrennt und wieder gewonnen, das Amid selbst durch Verreiben mit Sodalösung von etwa gebildeter Cyanursäure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, die zu federartigen Büscheln vereinigt sind. Es schmilzt scharf bei 222°. In Aether ist es schwer löslich. Die Analyse ergab

Ber. Procente: N 7.89.
Gef. » » 7.7.

Zur Verseifung des Amids bedienten wir uns einer von Professor Gattermann angegebenen Modification der Bouveault'schen Methode, die glatt zum Ziele führte. Das Amid wurde in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst und die heisse Lösung mit 10-procentiger Natriumnitritlösung versetzt. Erforderlich hierbei ist, dass man die Nitritlösung möglichst tief unter der Oberfläche zugiebt, was man am bequemsten mittels einer spitz ausgezogenen Pipette erreicht. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Alkalilösung geschüttelt, aus welcher die Säure durch verdünnte Salzsäure gefällt wurde. In dem Aether blieb das unveränderte Amid gelöst, das wieder gewonnen und nochmals dem Verseifungsprocess unterworfen wurde. Die so erhaltene Prehnitolcarbonsäure krystallisirt aus Ligroïn in feinen, weissen Nadeln, die nicht ganz scharf bei 167—168° schmelzen. Da durch Umkrystallisiren der Schmelzpunkt derselben nicht ganz scharf zu erhalten war, schritten wir zu ihrer Reinigung durch Esterification. Diese wurde nach dem Verfahren von E. Fischer ausgeführt und dabei gleichzeitig bestimmt, wie viel Ester die Säure liefert. Durch 5-stündiges Kochen mit 3-procentiger alkoholischer Salzsäure konnten wir 97 pCt. Ester erhalten. Durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali liess sich die Säure in reinem

Zustand gewinnen. Aus Ligroïn krystallisirt sie in feinen, weissen Nadeln, die bei 168—169° schmelzen, also um etwa 3° höher, als der Entdecker Gottschalk angegeben hat. Bei der Esterbildung liefert sie fast quantitativ Ester; durch 5-stündiges Kochen mit 3-procentiger methylalkoholischer Salzsäure erhielten wir 99 pCt. Ester. Der Ester bleibt beim Verdampfen des Aethers, mit dem er aufgenommen war, anfangs als dickes Oel zurück, das allmählich zu einer festen Masse erstarrt. In Aether, Alkohol, Ligroïn, Benzol und Chloroform ist der Ester ausserordentlich leicht löslich und aus diesen Lösungsmitteln nur schwer krystallisirt zu erhalten. Am besten erhält man ihn aus Chloroform durch allmähliches Verdunsten des Lösungsmittels. Der Ester scheidet sich dann in weissen, glänzenden Nadeln ab, die bei 36° schmelzen.

Schliesslich wurde noch das Silbersalz der Säure durch Fällung dargestellt. Es ist ein weisser käsiger Niederschlag. Die Analyse ergab

Ber. Procente: Ag 37.89.
Gef. » » 37.62.

Wie schon neulich hervorgehoben, zeigt sich hier der eigenthümliche Fall, dass 2 der stellungsisomeren Säuren sehr nahe liegende Schmelzpunkte haben [164 u. 168—169°]. Eine völlig glatte Unterscheidung und Trennung derselben liefert die Esterificirung, zumal, wenn sie nach dem E. Fischer'schen Vorschlage ausgeführt wird. Hierbei liefert die *v*-Säure circa 99 pCt., die isomere und nahezu gleichschmelzende Säure gar keinen Ester. Schliesslich sei noch erwähnt, dass wahrscheinlich die bequemste Methode zur Gewinnung des *v*-Durols in der Umlagerung des Pentamethylbenzols mit Schwefelsäure bestehen wird. Hierbei entstehen nach Jacobsen nur Hexamethylbenzol und die Sulfosäure des *v*-Durols. Die Letztere kann durch Spaltung in *v*-Durol übergeführt werden und dies muss so rein erhalten werden, ohne dass irgend eine Trennung durch Fractioniren, Krystallisiren oder dergleichen nöthig ist.

Schliesslich geben wir eine Zusammenstellung der Eigenschaften der 3 Durolcarbonsäuren:

Carbonsäure des festen Durols: Schmp. 176.5° (V. Meyer und Wöhler); nach E. Fischer's Methode nicht esterificirbar

Carbonsäure des Isodurols: Schmp. 164° (Gattermann); nach E. Fischer's Methode nicht esterificirbar.

Carbonsäure des *v*-Durols: Schmp. 168—169° (V. Meyer, Wöhler, Molz); glatt esterificirbar.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

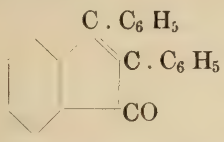
232. Victor Meyer und Hermann Weil: Ueber eine Isomere der Triphenylacrylsäure und die Umwandlung dieser in jene.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor einiger Zeit beschrieben G. Heyl und Victor Meyer[1]) unter dem Namen Diphenylindon einen tief orangerothen, schön krystallisirten Körper, welcher bei der Gewinnung der von ihnen dargestellten Triphenylacrylsäure als Nebenproduct auftritt und gemäss der Gleichung entsteht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CCl_2 \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_2 \\ COOCH_3 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ C{=\!=}C \\ C_6H_4{-}CO \end{array} + CH_3OH + 2HCl.$$

Die weiter aufgelöste Formel



führte zu der Bezeichnung des Körpers als Diphenylindon.

Die nähere Untersuchung der neuen Substanz übertrug Victor Meyer Hrn. A. Dahl, welcher eine Reihe Umsetzungen des Körpers kennen lehrte und denselben durch Verschmelzen mit Alkali in eine Säure überführte[2]). Die Aufklärung dieser letzteren war noch nicht gelungen, als Hr. Dahl seine Arbeit abbrechen musste. Auf Grund einer vorläufigen Analyse sprach er die Vermuthung aus, die Säure möchte eine Triphenylmilchsäure sein. Wir haben die nähere Untersuchung dieser Säure aufgenommen.

Die Darstellung des Diphenylindons

haben wir in grösserem Maassstabe vorgenommen und wollen darüber etwas genauer berichten.

165 g Phenylessigsäuremethylester und 250 g Benzophenonchlorid wurden in einem offenen Kolben mit eingesenktem Thermometer 8—10 Stunden lang über freier Flamme auf 220—230° erhitzt. Von etwa 180° an tritt lebhafte Salzsäureentwickelung ein, die mit steigender Temperatur zunimmt; das anfangs hellgelbe Reactionsgemisch färbt sich bald dunkler, bis es zuletzt eine fast schwarze, zähflüssige Masse darstellt. Diese wird nach dem Erkalten in eine flache Schale gegossen und an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Nach 2—3 Tagen erhält man schöne rothe, granatähnliche Krystalle von

[1]) Diese Berichte 28, 2776.

[2]) Diese Berichte 29, 2839.

Diphenylindon, die, abgesaugt, den von G. Heyl und Victor Meyer sowie von Dahl angegebenen Schmp. 150—151° zeigen. Die Ausbeute beträgt 40—45 g. Nach weiteren 3—4 Wochen erhält man aus dem Reactionsgemenge noch eine Mischung von Diphenylindon und dem bei der Reaction ebenfalls entstehenden Methylester der Triphenylacrylsäure[1]). Die Trennung der beiden Körper geschieht in der Weise, dass man mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt und dann mittels eines feinen Drahtsiebes die kleinen gelben Krystalle des Esters von den derben, rothen des Ketons absondert. Durch eine nochmalige Krystallisation aus Ligroïn erhält man dann vollständig reine Substanzen.

Alkalischmelze.

Die Durchführung dieser Umsetzung erfordert ein genaues Einhalten gewisser Vorsichtsmaassregeln, ohne welche die Ausbeute eine minimale wird. Wir beschreiben in Folgendem die Gewinnung und Reinigung der neuen Säure.

Das gepulverte Keton wird in Mengen von höchstens 5 g in einem kleinen Nickeltiegel mit 3—4 Theilen Aetzkali unter Zusatz von etwas Wasser geschmolzen. Das Erhitzen muss mit Vorsicht geschehen, um Verkohlen der Substanz zu verhindern. Die Dauer des Erhitzens beträgt etwa 3—5 Minuten; das Ende der Reaction lässt sich daran erkennen, dass der obenauf schwimmende rothe Körper verschwunden ist, und die ursprünglich weisse Schmelze einen Stich ins Violette annimmt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und angesäuert, wobei man einen fast weissen Niederschlag erhält; ist derselbe dunkel gefärbt, so hat man zu stark erhitzt. Um letzteres zu vermeiden, erhitzen wir nicht bis zum vollständigen Verschwinden des rothen Körpers, sodass ein Teil desselben unverändert bleibt, welcher durch Filtriren gewonnen wird.

Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag besteht aber nicht aus reiner Säure, sondern enthält noch harzige, schwach saure Verunreinigungen. Diese entfernt man durch Digeriren mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade. Die Säure wird hierbei leicht gelöst, während die Harze zunächst zurückbleiben. Hierbei ist indessen zu beachten, dass bei langem Erwärmen mit Ammoncarbonat alles in Lösung geht, worauf dann beim Ansäuern die Säure wieder harzig ausfällt. Um dies zu vermeiden, erwärmt man mit kleineren Mengen von kohlensaurem Ammoniak und giesst von Zeit zu Zeit die Lösung vom Ungelösten ab; dies wird so lange wiederholt, als der durch Salzsäure entstehende Nieder-

[1]) Diese Berichte 28, 2776.

schlag rein weiss erscheint. Auf diese Weise erhielten wir aus 25 g Diphenylindon (37 g angewendet, 12 g zurückgewonnen) 7 g vollständig reine Säure, die sich aus Eisessig in kochsalzähnlichen, farblosen Krystallen abscheidet und den Schmp. 185—186° zeigt.

Aus den letzten Fällungen konnten noch 4—5 g Säure in weniger reinem Zustande erhalten werden.

Die Eigenschaften der Säure fanden wir übereinstimmend mit den Angaben von Dahl. Sie giebt nach der Methode von E. Fischer einen Methylester vom Schmp. 101—102°.

Die Analyse der Säure ergab:

C: 83.75, 84.10, 84.09, 83.84, im Mittel: 83.95 pCt.
H: 5.78, 5.82, 5.33, 5.58, » » 5.63 »

Theorie für Triphenylacrylsäure: C: 84.00 pCt., H: 5.33 pCt.

Hiernach ist es unzweifelhaft, dass die Säure nicht die von Dahl angegebene Zusammensetzung besitzt, sondern dass sie die Formel

$$C_{21}H_{16}O_2$$

hat, sonach eine Isomere der Triphenylacrylsäure ist. Dies Ergebniss war uns überraschend, da wir durch die Kalischmelze zunächst Aufspaltung zur Triphenylacrylsäure erwartet hatten, durch deren Condensation unter Wasseraustritt das Diphenylindon ja entsteht.

$$\begin{array}{lllll} C_6H_5 & C_6H_5 & & C_6H_5 & C_6H_5 \\ C & = C & = H_2O + & C & = C \quad . \\ C_5H_5 & COOH & & C_6H_4 & - CO \end{array}$$

Es war daher — falls nicht Spaltung an der doppelten Bindung eintrat — folgender Verlauf der Kalischmelze zu erwarten:

$$\begin{array}{lllll} C_6H_5 & C_6H_5 & & C_6H_5 & C_6H_5 \\ C & = C & + H_2O = & C & = C \quad . \\ C_6H_4 & - CO & & C_6H_5 & COOH \end{array}$$

Da die entstehende Säure eine Isomere der erwarteten ist, muss angenommen werden, dass das hinzutretende Wassermolekül eine andere Stelle aufsucht, als diejenige, an welcher bei der Entstehung des Indons der Wasseraustritt erfolgt. Für die neue Säure wird daher die folgende Bildungsweise und Constitution sehr wahrscheinlich:

$$\begin{array}{lllll} C_6H_5 & C_6H_5 & & C_6H_5 & C_6H_5 \\ C & = C & + H_2O = & C & = CH \\ C_6H_4 & - CO & & C_6H_4 & - COOH \end{array}$$

Die Säure würde demnach die Formel:

$$C_6H_4 < \begin{array}{ll} C_6H_5 & C_6H_5 \\ C & = CH \\ COOH & \end{array}$$

erhalten und als eine diphenylirte *o*-Vinylbenzoësäure zu bezeichnen sein.

Rückbildung des Indons aus den beiden isomeren Säuren.

Wie zu erwarten, lassen sich beide Säuren, von denen ja die eine durch Wasseraustritt das Indon erzeugt, die andere aus ihm durch Wasseraufnahme entsteht, durch Chlorzink wieder in das Indon überführen, wie folgende Versuche beweisen:

Je 0.5 g der beiden isomeren Säuren wurden mit der gleichen Menge Chlorzink in einem Reagensrohr mit aufgesetztem Steigrohr im Oelbade allmählich erhitzt; in beiden Fällen begann bei ungefähr 150° das Gemenge sich roth zu färben; es wurde 2—3 Stunden auf 200° erhitzt. Das Reactionsgemisch erstarrte zu einer festen Masse, welche gepulvert und mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung von Chlorzink und eventuell unveränderter Säure mit Wasser, dann mit Alkali gewaschen. Der rothe, zunächst etwas harzige Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin in beiden Fällen alle Eigenschaften des reinen Diphenylindons.

Sonach lässt sich die Triphenylacrylsäure durch Vermittlung des Indons, in welches sie durch Wasserentziehung übergeführt wird, in ihre Isomere verwandeln, während eine Rückverwandlung in die erstere nicht möglich ist.

Eine weitere Fortsetzung der Untersuchung wird zu prüfen haben, ob auch andere phenylirte Acrylsäuren und *o*-Vinylbenzoësäuren durch wasserentziehende Mittel in Indone übergeführt werden.

Die Zimmtsäure [1]) sollte nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH:CH.CO\,|\,OH \\ C_6H_4\,|\,H \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH : CH \\ C_6H_4 . CO \end{matrix}$$

Indon liefern, und das Gleiche wäre von der *o*-Vinylbenzoësäure nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH : CH\,|\,H \\ C_6H_4 . CO\,|\,OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH : CH \\ C_6H_4 . CO \end{matrix} + H_2O$$

zu erwarten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

[1]) Eine solche Umsetzung ist bei der Dibrom- und Dichlor-Zimmtsäure (durch conc. H_2SO_4) bereits beobachtet worden; vgl. Roser und Haselhoft, Dibrom- und Dichlor-Indon, Ann. d. Chem. 247, 140 und 146.

233. Hermann Weil: Beiträge zur Kenntniss der Mesitylen-Diketone.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Wie G. Pavia u. Victor Meyer[1]) gezeigt haben, gelingt es leicht, in Kohlenwasserstoffe von der Constitution des Mesitylens, welche also 1,3,5-Substitutionsproducte sind — aber nur in diese —, zwei Acetylgruppen einzuführen, indem man auf die Kohlenwasserstoffe Acetylchlorid in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Chloraluminium einwirken lässt.

Hr. Geh. Rath Victor Meyer betraute mich mit der Aufgabe, zu untersuchen, ob bei der Einwirkung der Säurechloride der Homologen der Essigsäure auf Mesitylen ähnliche Diketone gebildet würden. Dies ist thatsächlich der Fall; und im Folgenden sollen einige dieser Körper beschrieben werden.

Dipropionyl-Mesitylen: $C_6H(CH_3)_3(COC_2H_5)_2$.

Die Darstellung dieses, sowie auch der anderen Diketone, geschieht nach der von G. Pavia u. Victor Meyer für das Diacetylmesitylen gegebenen Vorschrift.

Das aus Ligroin umkrystallisirte Keton bildet blumenkohlartige farblose Krystalle vom Schmp. 101—102°; es siedet unzersetzt bei 327° (corrigirt).

Analyse: Ber. Procente:	C 77.58,	H 8.62.
Gef. »	» 77.43,	» 8.91.

Di-*n*-Butyryl-Mesitylen, $C_6H(CH_3)_3 . (COC_3H_7)_2$.

Das Keton wird zunächst als braunes Oel erhalten, welches im Vacuum (18—20 mm) destillirt wurde und constant bei 195° überging; das gelbe, etwas fluorescirende Destillat erstarrt nach kurzem Stehen in der Kälte. Aus Aether erhält man fast farblose Krystalle vom Schmelzp. 36°. Bei gewöhnlichem Drucke siedet der Körper bei 338—339° (uncorr.) nicht ganz unzersetzt.

Analyse: Ber. Procente:	C 78.46,	H 9.23.
Gef. »	» 78.34,	» 9.65.

Di-*i*-Butyryl-Mesitylen, $C_6H(CH_3)_3\left(COCH<{CH_3 \atop CH_3}\right)_2$.

Dieses, dem vorigen isomere, Keton wurde ebenfalls zunächst als braunes Oel erhalten; es siedet (bei gewöhnlichem Drucke) bei 331—332° (uncorr.); das gleichfalls gelb gefärbte Destillat konnte aber

[1]) Diese Berichte **29**, 1413 und 2564.

nicht zum Erstarren gebracht werden. Bei längerem Stehen färbt sich das Keton wieder dunkel.

Analyse: Ber. Procente: C 78.46, H 9.23.
Gef. » » 77.49, » 9.81.

Di-Valeryl-Mesitylen, $C_6H(CH_3)_3(COC_4H_9)_2$.

Das erhaltene braungelbe Oel siedet im Vacuum (18—20 mm) constant bei 210—211°. Nach längerem Stehen in der Kälte erstarrt das gelbe Oel zu fast farblosen Krystallen vom Schmp. 55°.

Analyse: Ber. Procente: C 80.24, H 10.47.
Gef. » » 79.41, » 10.77.

Di-Oenanthyl-Mesitylen, $C_6H(CH_3)_3(COC_6H_{13})_2$.

Ein gelbes Oel, das im Vacuum (18—20 mm) bei 255° siedet; konnte nicht fest erhalten werden und färbt sich beim Stehen dunkel.

Versuch der Darstellung gemischter Diketone des Mesitylens.

Die Vermuthung lag nahe, dass man bei Behandlung von Monoaceto-Mesitylen mit Propionylchlorid und Chloraluminium ein Keton von der Zusammensetzung $C_6H(CH_3)_3 . (COCH_3) . (COC_2H_5)$, also Acetyl-Propionyl-Mesitylen erhalten würde. Doch zeigte sich, dass in diesem Falle die Propionylgruppe die schon vorhandene Acetylgruppe verdrängte und an deren Stelle eine zweite Propionylgruppe eintrat, so dass man auf diese Weise wieder Dipropionyl-Mesitylen erhielt.

Um zu untersuchen, ob das Acetyl-Propionyl-Mesitylen vielleicht auf dem umgekehrten Wege zu erhalten wäre, behandelte ich Monopropionylmesitylen mit Acetylchlorid; doch erhielt ich auch so nicht das gemischte Keton, sondern Diacetyl-Mesitylen. Das Keton wurde zunächst als gelbes Oel erhalten, erstarrte aber nach längerem Stehen in der Kälte und erwies sich nach seinen Eigenschaften als Diacetylmesitylen. Daraus folgt, dass nicht nur die höher molekulare Gruppe die niedere, sondern auch diese die höhere aus ihrer Stellung verdrängt, wenn sie, wie bei diesen Synthesen nothwendig, im Ueberschusse angewandt wird. Man gelangt also auf diese Weise zu Diketonen, welche zwei gleiche Gruppen enthalten, und zwar diejenigen des Säurechlorids, welches man auf das Monoketon einwirken lässt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

234. Roland Scholl: Ueber eine Bildungsweise von Isoxazolinderivaten aus Ketoaldehyden und Isonitrosoketonen.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Bei der Darstellung von Methylglyoxim aus Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin fand ich vor mehreren Jahren als Nebenproduct einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_9N_3O_3$, der sich durch seine Schwer- oder Nicht-Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln leicht von Methylglyoxim unterscheiden liess[1]). Seine Entstehung aus Isonitrosoaceton und Hydroxylamin konnte durch die Gleichung

$$2C_3H_5NO_2 + NH_2OH = 2H_2O + C_6H_9N_3O_3$$

ausgedrückt werden.

Seitdem sind durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoketone oder nach ähnlichen Verfahren eine ganze Reihe von Körpern erhalten worden, die gewissermaassen die abnormen, an Stelle oder neben den erwarteten Glyoximen entstehenden Reactionsproducte darstellen, alle die Gruppe N_3O_3 enthalten und ihre Zusammengehörigkeit auch durch die Aehnlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften bekunden. Sie sind alle schwer, meist unlöslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln, bilden dagegen mit Alkalien und Säuren mehr oder minder leicht lösliche Salze und zersetzen sich beim Erhitzen unter plötzlicher Gasentwickelung.

Soviel mir bekannt, gehören hierher die folgenden, nach aufsteigendem Molekulargewicht geordneten Substanzen:

1. $C_4H_5N_3O_3$ aus Glyoxal[2]).
2. $C_6H_9N_3O_3$ aus Isonitrosoaceton[3]).
3. $C_8H_{13}N_3O_3$ aus Acetessigaldehyd[4].
4. $C_{16}H_{13}N_3O_3$ aus Phenylglyoxal[5]) oder Isonitrosoacetophenon[3]).
5. $C_{18}H_{17}N_3O_3$ aus Benzoylessigaldehyd[4]).
6. $C_{20}H_{17}O_4 . N_3O_3$ aus Isonitrosohomoacetopiperon[6]).

Abgesehen von einigen salzsauren Salzen sind von keinem dieser Körper nähere Derivate oder Abbauproducte bekannt geworden, die über die noch räthselhafte Constitution der Verbindungen Licht verbreitet hätten. Ich habe daher, was in der folgenden Abhandlung mitgetheilt werden soll, zusammen mit Hrn. Dr. M. Baumann zwei Vertreter der Körperklasse, von den Formeln $C_6H_3N_3O_2$ und $C_{16}H_{13}N_3O_3$

---

[1]) Diese Berichte 23, 3578.
[2]) Miolati, diese Berichte 28, Ref. 620.
[3]) Scholl, diese Berichte 23, 3580.
[4]) Claisen, diese Berichte 24, 137 u. 139.
[5]) Müller und v. Pechmann, diese Berichte 22, 2560.
[6]) Angeli, Gazz. chim. Ital. 12 (2), 465.

experimentell bearbeitet, und wir haben namentlich von der erstgenannten Verbindung eine grössere Reihe von näheren Abkömmlingen erhalten.

Ueber die Constitution des Körpers $C_6H_9N_3O_3$ hat vor Kurzem Jovitschitsch[1]) eine Vermuthung ausgesprochen, wonach ihm die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH : N \\ CH_3 . CO . CH : N \end{array} > N . OH$$

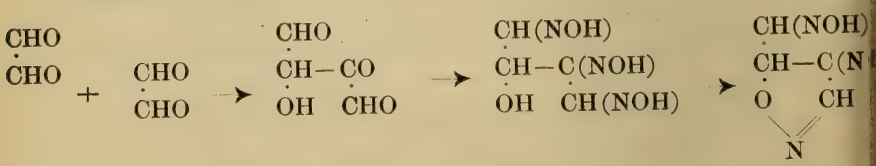
zukommen sollte. Dieser Formel widerspricht aber die Thatsache, dass der Körper durch Hydroxylamin nicht weiter oximirt werden kann, und sie wird als unhaltbar erkannt bei dem Versuche, sie mit den von uns erhaltenen experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen (vgl. die tabellarische Uebersicht der folgenden Abhandlung).

Betrachten wir zunächst die unter 1., 2. und 4. angeführten Substanzen. Diese leiten sich ab von den Verbindungen

1. $H(CO . CHO)$ 2. $CH_3(CO . CH : NOH)$
4. $C_6H_5(CO . CH : NOH)$ oder $C_6H_5(CO . CHO)$,

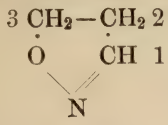
deren wesentlicher Unterschied in den ausserhalb der Klammern stehenden Atomen oder Atomgruppen H, CH_3, C_6H_5 beruht, während die umklammerten Ausdrücke leicht in einander überführbar sind. Da diese 4 Muttersubstanzen bei der Einwirkung salzsauren Hydroxylamins unter Zusammentritt je zweier Molekeln analoge Producte liefern, so können die nicht umklammerten Reste H, CH_3, C_6H_5 an der Reaction keinen Antheil haben, sondern müssen in den entstandenen Producten in unveränderter Form enthalten sein. An der Reaction betheiligt sich daher nur die einwerthige Gruppe $-CO.CHO$, vor oder nach der Oximirung.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der sich vom Glyoxal ableitenden Verbindung $C_4H_5N_3O_3$. Als einzig discutirbar ergiebt sich hier ein Reactionsverlauf, der unter Aldolcondensation zweier Molekeln zur Formel eines Isoxazolderivates führt, wobei es gleichgültig ist, ob man die Condensation der theilweisen Oximirung vorausgehen lässt oder nicht[2]):



[1]) Diese Berichte **28**, 2673.
[2]) Vgl. Miolati, Reale Accademia dei Lincei **4**, 390.

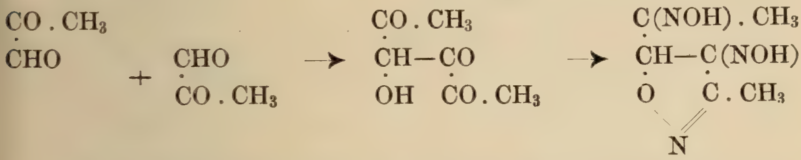
Das erhaltene Endproduct $C_4H_5N_3O_3$ ist als Derivat des Isoxazolins:



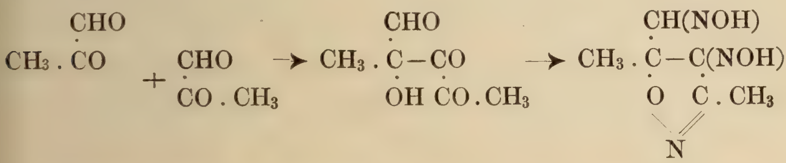
zu bezeichnen als 3-Oximidomethyl-2-isoxazolonoxim.

Betrachtet man nun statt des Glyoxals sein nächstes Homologes, das Methylglyoxal, so ergeben sich für den Reactionsverlauf zwei Möglichkeiten, nämlich:

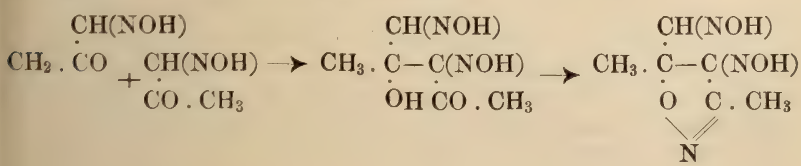
1. Der Eintritt der Condensation erfolgt zwischen zwei Aldehydgruppen:



2. Die Condensation tritt ein zwischen einer Aldehyd- und einer Keton-Gruppe:

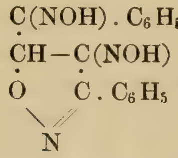


Beide Endproducte hätten die Zusammensetzung $C_6H_9N_3O_3$. Welche Constitutionsformel dem aus Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin dargestellten Körper $C_6H_9N_3O_3$ entspricht, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Nach der ersten Formulirung würde seine Bildung in gleicher Weise erfolgen, wie die der aus Glyoxal entstehenden Verbindung $C_4H_5N_3O_3$, dafür müsste aber eine der Condensation vorausgehende Spaltung des Isonitrosoacetons, soweit es nicht als Methylglyoxim gewonnen wird, in Methylglyoxal und Hydroxylamin durch die bei der Bildung des Methylglyoxims entstehende freie Salzsäure angenommen werden. Für die 2. Formulirung wäre diese Annahme unnöthig, da zwei Mol. Isonitrosoaceton sich direct in folgender Weise condensiren könnten:



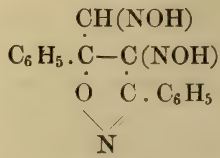
Für den in der Zusammenstellung unter 4) angeführten Körper $C_{16}H_{13}N_3O_3$ aus Phenylglyoxal oder Isonitrosoacetophenon waren gleichfalls 2 verschiedene Formeln denkbar, nämlich:

1.

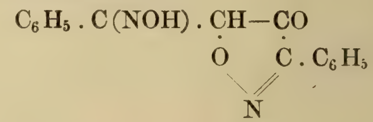


und

2.



Nun sind vor einigen Jahren Söderbaum u. Abenius[1]) durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzoylformoïn $C_6H_5 . CO . CH(OH) . CO . CO . C_6H_5$ zu einer Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_3$ gelangt, der sie die Ketonformel



gaben, und die als Muttersubstanz des unter 1. formulirten Ketoxims $C_{16}H_{13}N_3O_3$ hätte betrachtet werden können. Den Genannten war es nicht gelungen, die Oximirung ihres Monoximketons weiter zu führen, was zugleich die Constitutionsfrage der vorliegenden Körper entschieden hätte.

Die von uns angestellten Versuche haben die von Söderbaum und Abenius erkannte Grenze der Oximirbarkeit gleichfalls nicht überschreiten können[2]).

---

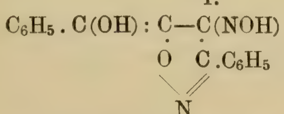
[1]) Diese Berichte 25, 3471.

[2]) Dieser Befund entspricht der später von Abenius (diese Berichte 27, 710) gemachten Beobachtung, dass das Benzoylformoïn garnicht nach der ursprünglich angenommenen Triketonformel

$$C_6H_5 . CO . CH(OH) . CO . CO . C_6H_5,$$

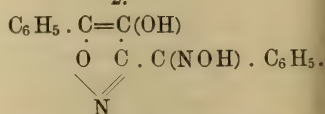
sondern tautomerer als $C_6H_5 . C(OH) = C(OH) . CO . CO . C_6H_5$ reagirt. Der Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_3$ würde also garnicht die von Söderbaum und Abenius angegebene, sondern eine der folgenden Formeln zukommen müssen:

1.



oder

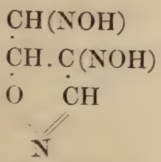
2.



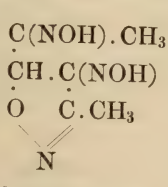
Da eine Verbindung von der Formel 1 vermuthlich eine grössere Neigung zur Umwandlung in die Ketonform und damit zur Oximirbarkeit haben würde, als eine nach der Formel 2 gebaute Substanz, so wird man dem Körper $C_{16}H_{12}N_2O_3$ die Formel 2 zuschreiben dürfen, weil dadurch seine Unfähigkeit erklärt würde, weiter oximirt zu werden.

Auch auf anderm Wege konnte ein Beweis für die eine oder andere Formel der Körper $C_6H_9N_3O_3$ und $C_{16}H_{13}N_3O_3$ bisher nicht erbracht worden. Die directe Condensation der Isonitrosoketone zwischen einer Keton- und einer Aldoxim- oder Aldehyd-Gruppe erscheint vielleicht als der einfachere Vorgang. Trotzdem wird man wohl in der vorliegenden Frage dem Analogieschlusse die Entscheidung überlassen müssen, dass nämlich die Reaction bei allen Homologen des Glyoxals und den entsprechenden Isonitrosoketonen, sowie bei den 1.3-Ketoaldehyden wie beim Glyoxal selbst durch Condensation zwischen 2 Aldehydgruppen verlaufe. Die dann nöthig werdende Annahme einer der Condensation vorausgehenden Spaltung des Isonitrosoketons in den Ketoaldehyd und Hydroxylamin erscheint gewiss als weniger unsichere Annahme, als die einfache Uebertragung einer Aldehydreaction auf die Ketongruppe.

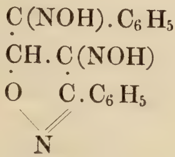
Von den eingangs angeführten Substanzen mit der Gruppe N_3O_3, die hiernach als Isoxazolinderivate aufzufassen sind, entstehen die einen aus Glyoxal und den homologen 1.2-Ketoaldehyden, die andern aus 1.3-Ketoaldehyden. Diese Verschiedenheit kommt insofern auch in ihren Formeln zum Ausdrucke, als beim Glyoxal und den homologen 1.2-Ketoaldehyden die der Condensation zweier Molekeln folgende Ringschliessung unter Betheiligung von Kohlenstoffatomen beider ursprünglicher Molekeln und unter Bildung von Derivaten des 2-Ketoisoxazolins oder 2-Isoxazolons erfolgt ist:



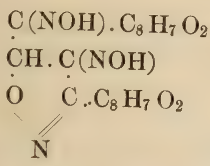
$C_4H_5N_3O_3$ aus Glyoxal



$C_6H_9N_3O_3$ aus Isonitrosoaceton

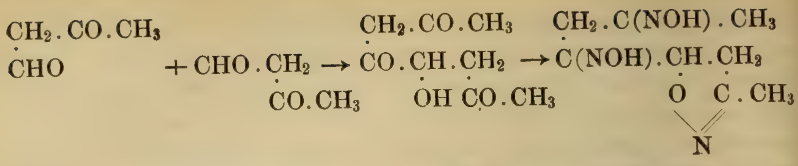


$C_{16}H_{13}N_3O_3$ aus Phenylglyoxal oder Isonitrosoacetophenon



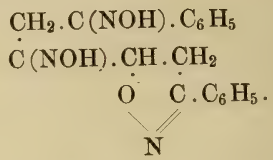
$C_{20}H_{17}O_4.N_3O_3$ aus Isonitrosohomoacetopiperon,

während sich beim Acetessigaldehyd und allen 1.3-Ketoaldehyden an dieser Ringschliessung nur Kohlenstoffatome der einen Ketoaldehydmolekel betheiligen; es bilden sich Derivate des reinen Isoxazolins:



Acetessigaldehyd ⟶ $C_8H_{13}N_3O_3$.

In gleicher Weise entsteht aus Natriumbenzoylessigaldehyd die Verbindung $C_{18}H_{17}N_3O_3$



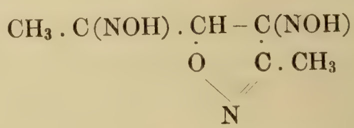
Karlsruhe, Ende Mai 1897.

---

235. Roland Scholl und Moritz Baumann: Zur Kenntniss des 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxims[1]).

(Eingegangen am 24. Mai.)

Für den aus Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen Körper $C_6H_9N_3O_3$ ist in der vorhergehenden Abhandlung die Constitutionsformel eines 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxims:



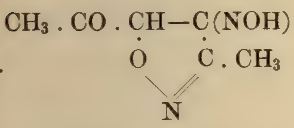
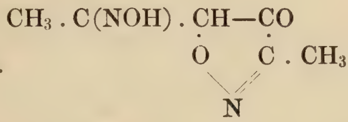
abgeleitet worden. Die von uns in grösserer Zahl dargestellten Derivate dieser Verbindung sind durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd, Stickstofftrioxyd und concentrirter oder rauchender Salpetersäure verschiedener Stärken erhalten worden. Die Reactionen haben uns ein interessantes Bild von der Wirkungsweise dieser verschiedenen Säuren geliefert.

1. Wird dieses Dioxim mit einer Mischung von concentrirter und rauchender Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in eine

---

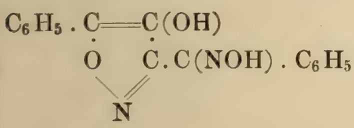
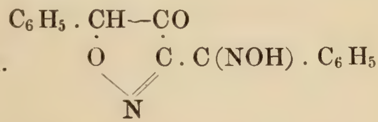
1) Ausführlichere Angaden finden sich in der Inaug. Dissertation von Moritz Baumann, Zürich 1896.

Substanz, die in reinem Zustande nicht dargestellt werden konnte. Durch salzsaures Hydroxylamin wird sie leicht wieder in das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ zurückverwandelt, während durch Einwirkung von Phenylhydrazin ein Hydrazon $C_{12}H_{14}N_4O_2$ entsteht, das aus dem Dioximformell durch Ersatz einer Oximidogruppe durch den Phenylhydrazonrest abgeleitet werden kann. Das nicht fassbare Reactionsproduct ist daher durch Entoximirung aus dem Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ hervorgegangen. Es muss die Zusammensetzung $C_6H_8N_2O_3$ haben, kann aber nach 2 verschiedenen Formeln, nämlich:

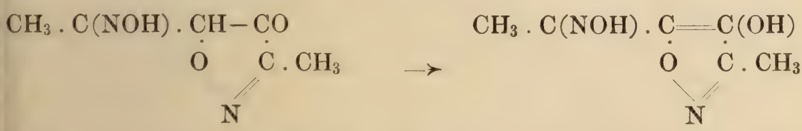
1.  oder 2. 

constituirt und entweder ein Acetylkörper (1) oder ein Ringketon (2) sein.

Für die von Söderbaum und Abenius aus Benzoylformoïn $C_6H_5 . C(OH) : C(OH) . CO . CO . C_6H_5$ und salzsaurem Hydroxylamin erhaltene Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_3$ ist in einer Fussnote der vorhergehenden Mittheilung (S. 1290) die Constitution 3

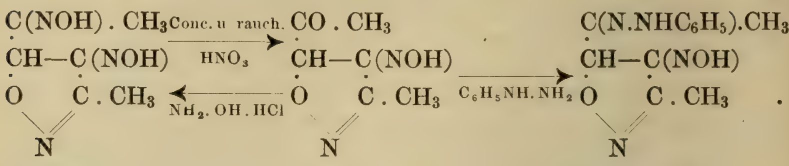
3.  4. 

angenommen worden, wodurch ihre Unfähigkeit, weiter oximirt zu werden, eine Erklärung finden sollte. Die Neigung dieses Oxyisoazolkörpers in der tautomeren Isoxazolonform 4 zu reagiren, ist offenbar sehr gering. Dementsprechend würde wohl auch ein Körper $C_6H_8N_2O_3$ von der unter 2 angeführten Ringketonconstitution durch sofortige Umwandlung in die beständigere Hydroxylform:



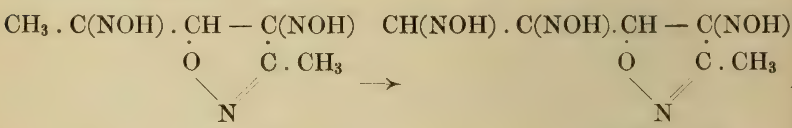
seine Fähigkeit, leicht in das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ zurückverwandelt zu werden, verlieren. Da nun die durch Entoximirung erhaltene Substanz $C_6H_8N_2O_3$ sehr leicht durch Hydroxylamin wieder in das Dioxim übergeht, kann für sie nur die Acetylformel in Betracht kommen, d. h. durch die Entoximirung kann nur die in Stellung 3^1 befindliche Oximgruppe des Dioxims betroffen worden sein. Entstehung und

Umwandlungen des so entstandenen Monoximketons $C_6H_8N_2O_3$ sind also in folgender Weise wiederzugeben:



$C_6H_9N_3O_3$ $C_6H_8N_2O_3$ $C_{12}H_{14}N_4O_2$ [1])

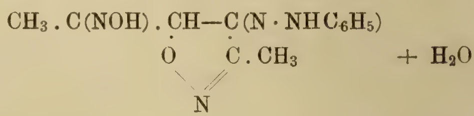
2. Unterwirft man das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ in ätherischer Suspension der Einwirkung von Stickstofftri- oder tetroxyd, so entsteht ein Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ vom Schmp. 221°. Welches der beiden Methyle des Dioxims $C_6H_9N_3O_3$ bei der Bildung dieses Trioxims nitrosirt worden ist, wird kaum zweifelhaft sein; alle uns bekannten Thatsachen lassen erkennen, dass der Nitrosirung besonders zugänglich sind Methyle oder Methylene, die sich in Nachbarstellung zu Carbonylen oder substituirten Carbonylen befinden, was im vorliegenden Falle für die 3^2-Methylgruppe gilt.



$C_6H_9N_3O_3$ $C_6H_8N_4O_4$ [2]) ·

---

[1]) Eine diesem Hydrazon vom Schmp. 208° vermuthlich sehr nahe stehende Verbindung von der um die Bestandtheile des Wassers reicheren Zusammensetzung $C_{12}H_{16}N_4O_3$ mit dem Schmp. 190° hat Jovitschitsch (Inaug.-Dissertation, Leipzig 1894, S. 19) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ bei Gegenwart von Wasser erhalten; vielleicht ist ihr die Constitutionsformel:



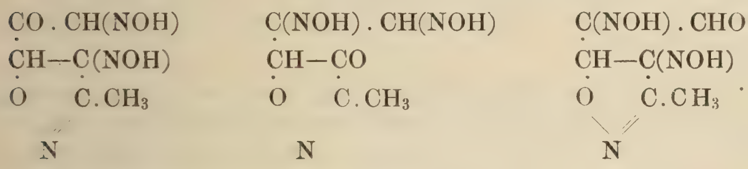
zuzuschreiben.

[2]) Erwähnenswert ist die Thatsache, dass vor nicht langer Zeit von Behrend mit Schmitz und Tryller zwei Körper von derselben Zusammensetzung $C_6H_8N_4O_4$ aufgefunden worden sind, die nach ihrer Bildungsweise vermuthlich in nahen Beziehungen zu unserem Trioxim stehen dürften; es sind dies:

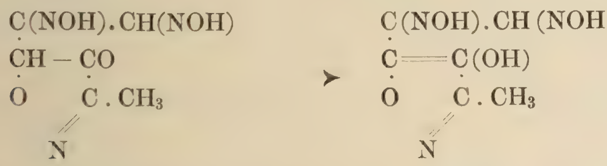
a) eine Verbindung $C_6H_8N_4O_4$ vom Schmelzpunkt 189°—191°, entstanden durch Einwirkung von Natriumbicarbonat oder Soda auf »Nitros-

3. Bei weiterer Einwirkung von Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung auf das zunächst aus dem Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ erhaltene Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ entsteht, neben einer Verbindung $C_{12}H_{12}N_6O_7$ von nicht ermittelter Constitution, ein Körper $C_6H_7N_3O_4$, der sich auch, freilich in sehr geringer Menge, unter den Einwirkungsproducten von käuflicher, rother, rauchender Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ vorfindet. Diese neue Verbindung ist unter Verlust eines Wasserstoff- und eines Stickstoff-Atoms, also wiederum durch Entoximirung, aus dem Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ hervorgegangen und könnte nach einer der folgenden 3 Formeln constituirt sein:

1. 2. 3.



Da ihr die typischen Aldehydreactionen fehlen, so kann sie nur nach Formel 1 oder 2 zusammengesetzt sein. Davon ist aber die zweite aus demselben Grunde auszuschliessen, der uns vorhin zur Ablehnung der Ringketonformel für das Monoximketon $C_6H_8N_2O_3$ geführt hat. Auch hier würde sonst in Folge des Ueberganges der labilen Isoxazolonform in die desmotrope stabile Hydroxylform:



die (thatsächlich vorhandene) Fähigkeit des Körpers, leicht in das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ zurückverwandelt zu werden, aufgehoben sein.

oxylmethylglyoxim« $CH_3 . C(NOH) . C(NOH)NO_2$. Ann. d. Chem. **277**, 327—330.

b) ein Körper $C_6H_8N_4O_4$ vom Schmelzpunkt 140° aus Acetylmethylnitrolsäure und salzsaurem Hydroxylamin. Annalen **283**, 230—232.

Eine genauere Untersuchung beider Körper ist von den genannten Autoren begonnen, weshalb wir uns eigener Vermuthungen über ihre Constitution enthalten.

Mit dieser Leichtigkeit der Rückverwandlung stimmt dagegen die Formel 1 eines

1-Methyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxims

sehr gut überein.

Dieses Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ konnte ferner durch weitere Einwirkung von rauchender Salpetersäure d. h. durch Nitrosirung aus dem vorhin beschriebenen Monoximketon $C_6H_8N_2O_3$ erhalten werden. Zu seiner näheren Kennzeichnung ist eine grössere Reihe schön krystallisirender Derivate dargestellt worden. Die verwandtschaftlichen Beziehungen der beschriebenen Verbindungen ergeben sich deutlich aus der tabellarischen Uebersicht auf der folgenden Seite.

4. Wird das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln der Einwirkung von grüner Salpetersäure ausgesetzt, so wird auch das letzte noch vorhandene Methyl nitrosirt, während gleichzeitig eine Oximidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird. Es entsteht ein Körper $C_6H_6N_4O_5$, der nicht reducirend wirkt, also keine Aldehydgruppe enthält, der aber leicht ein schön krystallisirendes Hydrazon liefert, dessen Bildungsweise und Constitution daher nur durch die Formeln:

C(NOH).CH(NOH)
CH — C(NOH)
O   C.CH₃
N
$C_6H_8N_4O_4$

→

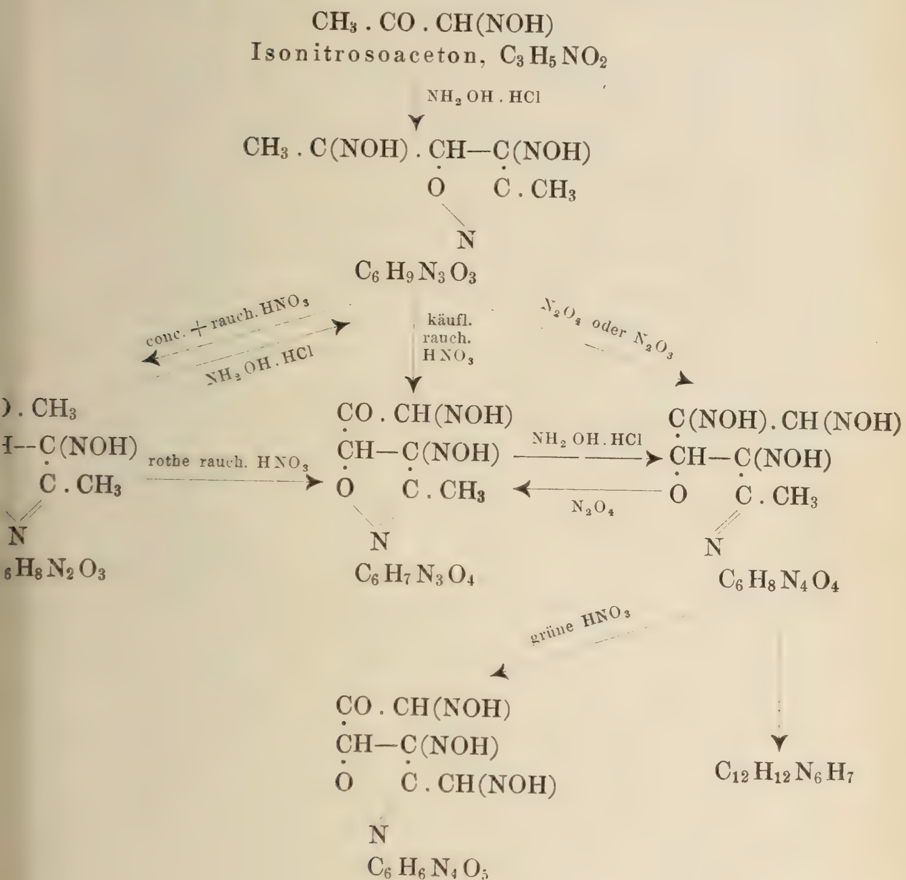
CO.CH(NOH)
CH — C(NOH)
O   C.CH(NOH)
N
$C_6H_6N_4O_5$

gedeutet werden können. Dieses Trioximketon wird zweifellos durch Hydroxylamin in ein peroximirtes Tetroxim $C_6H_7N_5O_5$ von der Constitution:

CH(NOH).C(NOH).CH — C(NOH)
O   C.CH(NOH)
N

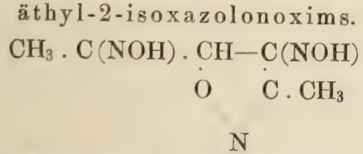
verwandelt werden können.

Tabellarische Uebersicht.



Experimenteller Theil.

1. Darstellung und Eigenschaften des 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxims.



Die wiederholte Bereitung dieser Verbindung hat zu einer Reihe neuer Beobachtungen geführt, so dass eine erneute zusammenfassende Schilderung an dieser Stelle geboten erscheint.

In eine zum Sieden erhitzte, concentrirte, wässrige Lösung von 32 g Isonitrosoaceton wird eine gleichfalls siedende, concentrirte Lösung

von 32 g salzsaurem Hydroxylamin allmählich eingetragen, was in Folge der auftretenden Reactionswärme von starker Dampfentwickelung begleitet ist. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wird noch 5 Minuten weiter im Sieden erhalten, nach dem Erkalten von ausgeschiedenem, überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin abgegossen und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit concentrirtem Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wobei sich die Verbindung $C_6H_9N_3O_3$ theilweise ausscheidet. Zur völligen Ausfällung wird mit Eisessig deutlich sauer gemacht, von dem Gesammtniederschlage abfiltrirt, dieser zuerst mit Wasser gründlich ausgewaschen und dann zur Entfernung von unangegriffenem Isonitrosoaceton und gleichzeitig entstandenem Methylglyoxim mit warmem Alkohol und schliesslich mit Aether digerirt. Auch so ist der Körper noch bräunlich gefärbt; zur weiteren Reinigung wird er am zweckmässigsten fünfmal aus seiner Lösung in wässrigem Ammoniak durch Zusatz von Eisessig bis zur deutlich sauren Reaction unter Kühlung ausgefällt.

Er zeigt folgendes eigenthümliche Verhalten. Leicht löslich sowohl in starken Basen als auch in starken Säuren, wird er aus seiner ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction nur zum Theil gefällt, während der Rest als Ammonsalz gelöst bleibt. Bei Zusatz von Schwefelsäure bis zur sauren Reaction geht auch der gefällte Theil wieder in Lösung. Ganz oder fast ganz unlöslich ist er in schwachen Basen, wie Hydroxylamin und Anilin, und in schwachen Säuren, wie salpetriger Säure und Essigsäure. Deshalb wird er aus seiner ammoniakalischen Lösung durch salzsaures Hydroxylamin oder durch salzsaures Anilin, besonders rasch beim Kochen, ebenso aus verdünnter Schwefelsäure durch Natriumnitrit oder Natriumacetat unverändert wieder abgeschieden.

Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure im Rohr bei 185° konnten ausser Essigsäure und Salmiak keine Reactionsproducte nachgewiesen werden. Mit Essigsäureanhydrid liess sich kein festes Acetylderivat erhalten.

2. Einwirkung von Stickstofftetroxyd. Trioxim $C_6H_8N_4O_4$.

In eine Lösung von 15 g Stickstofftetroxyd in 300 g gewöhnlichem Aether werden unter beständigem Schütteln nach und nach 20 g Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ unter Wasserkühlung eingetragen. Dabei verwandelt sich das in Aether unlösliche Dioxim unter schwacher Gasentwickelung allmählich in eine lockere Masse, die bei fleissigem Umschütteln nach etwa 20 Minuten die ganze Flüssigkeit als voluminöser Kuchen erfüllt. Dieser wird abgesaugt, wobei sich im Filtrat in dem Maasse, als der Aether unter dem Vacuum salpetrige Säure verliert, noch mehr von dem neuen Körper ausscheidet, der nur dann

[1]) Vgl. Berichte 23, 3578.

in Aether löslich ist, wenn dieser salpetrige Säure enthält. Diese Ausscheidung wird daher auch durch Versetzen des Aethers mit Wasser erreicht.

Der Filterrückstand wird nun mit Aether gehörig ausgewaschen und auf porösem Thon getrocknet, wobei er stark zusammenschwindet und in spröde, dünne Platten übergeht, die leicht zu einem gelben Pulver zerrieben werden können. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in heissem Alkohol und sehr leicht in heissem Eisessig. Durch Natronlauge wird es mit dunkelgelber Farbe gelöst; mit Ammoniak übergossen verwandelt es sich sofort in ein in kaltem Wasser schwer lösliches gelbes Ammonsalz. Aus diesen alkalischen Lösungen kann der Körper durch vorsichtiges Ansäuern wieder zurückgewonnen werden. Eigenthümlich ist sein Verhalten gegen Eisessig. In kaltem Eisessig so gut wie unlöslich, geht er beim Erwärmen sehr leicht in Lösung; beim Erkalten scheidet er sich gelatinös aus und wird erst bei längerem Stehen krystallinisch. Wird dagegen die heisse Eisessiglösung in viel kaltes Wasser gegossen, dann scheidet sich der Körper sofort in feinen gelblichen Nädelchen aus.

Für die Analyse wird er wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmilzt dann unter Zersetzung und Gasentwickelung bei etwa 221°. Zur Wasserbestimmung wurde die lufttrockene Substanz bis zur Gewichtsconstanz auf 105—110° erhitzt.

Analyse der luftrockenen Substanz: Ber. für $C_6H_8N_4O_4.H_2O$.

Procente: C 33.03, H 4 59, N 25.68, H_2O 8.26.

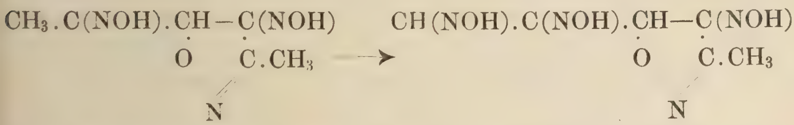
Gef. » » 33.23, » 4.65, » 25.86, » 7.95.

Analyse der wasserfreien Substanz: Ber. für $C_6H_8N_4O_4$.

Procente: C 36.0, H 4.0, N 28.0.

Gef. » » 35.3, » 4.2, » 27.8.

Die Bildung der neuen Verbindung erfolgt durch einfache Nitrosirung:



Das entstandene Trioxim ist zu bezeichnen als 1-Methyl-3-dioximidoäthyl-2-isoxazolonoxim. Auch durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ konnte es erhalten werden.

3. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$.

a. Körper $C_{12}H_{12}N_6O_7$.

Wie beim vorhergehenden Versuch wurden wieder in eine Lösung von 15 g Stickstofftetroxyd in 300 g Aether unter Kühlung mit kaltem

Wasser 20 g Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ langsam eingetragen. Der beim Schütteln nach etwa 20 Minuten sich bildende, die ganze Flüssigkeit erfüllende Kuchen des Trioxims $C_6H_8N_4O_4$ wird nun aber in dem schwach verkorkten Gefässe bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und die ganze Masse täglich öfters tüchtig durchgeschüttelt. Es findet in ihrem Innern eine langsame Gasentwickelung statt, herrührend von einer fortgesetzten Einwirkung des überschüssigen Stickstofftetroxyds auf das Trioxim. Die Masse wird immer dünnflüssiger und ist nach etwa 7 Tagen bis auf einen geringen Rückstand in Lösung gegangen. Sobald in einer kleinen Probe auf Wasserzusatz keine Ausscheidung von unverändertem Trioxim mehr erfolgt, wird die ätherische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und, ohne dass man die Schichten von einander trennt, der über dem Wasser stehende Aether verdunstet oder besser weggekocht. Es hinterbleibt ein dickes, theilweise auf dem Wasser schwimmendes, theilweise darin untersinkendes Oel. Die wässrige Flüssigkeit wird nun sammt dem Oel 20—30 Minuten am Rückflusskühler gekocht, wobei das Oel unter gleichzeitiger Abscheidung eines weissen Pulvers in Lösung geht. Es wird heiss filtrirt, der feste Rückstand nochmals mit frischem Wasser ausgekocht, und der nun auf dem Filter bleibende weisse Körper mit Alkohol-Aether gewaschen. Ausbeute 0.9 g.

Ob diese neue Substanz schon in dem Rohöl vorgebildet enthalten ist oder erst beim Kochen mit Wasser entsteht, konnte nicht ermittelt werden. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, etwas löslich in heissem Alkali, woraus sie durch Säuren, ziemlich leicht löslich in heissem Aceton, aus dem sie durch Wasser ausgefällt werden kann. Sehr leicht löst sich der Körper in kaltem Chloroform und wird am besten gereinigt, indem man ihn aus dieser kalt gesättigten Lösung durch Eingiessen in das doppelte Volumen Aether in feinen, schneeweissen Nädelchen ausfällt. Nach dreimaligem Wiederholen dieses Vorgangs bräunt er sich bei 254° und schmilzt unter Zersetzung bei 267°. Auch dieser Körper verpufft bei raschem Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_6O_7$.

Procente:	C 40.9,	H 3.4,	N 28.86.
Gef.	»	» 40.48,	» 3.7.	» 23.54.

Die daraus abgeleitete Formel $C_{12}H_{12}N_6O_7$ lässt den Körper erscheinen als ein Anhydrid der gleich zu beschreibenden Verbindung $C_6H_7N_3O_4$, die sich in dem beim Auskochen des Rohöles mit Wasser erhaltenen Filtrate findet.

$$2\,C_6H_7N_3O_4 - H_2O = C_{12}H_{12}N_6O_7.$$

Seine nähere Untersuchung wurde zurückgestellt.

b) Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$.

Die als Filtrat von der Verbindung $C_{12}H_{12}N_6O_7$ erhaltene wässrige Mutterlauge enthält nun in ziemlich beträchtlicher Menge

ein neues, schön krystallisirendes Keton, das ihr durch Aether entzogen werden kann. Zur Gewinnung dieses Ketons haben wir folgendes Verfahren ausgearbeitet:

In 300 g Aether werden 20 g Dioxim $C_6H_9N_3O_3$, dann unter Wasserkühlung 18 g Stickstofftetroxyd eingetragen. Das in die Vorschrift zur Darstellung des Trioxims $C_6H_8N_4O_4$ aufgenommene häufige Umschütteln wird in diesem Falle ganz unterlassen. Die Masse quillt dann viel weniger auf, und es bildet sich nur eine geringe Menge des in Aether unlöslichen Trioxims. Dieses ist schon nach zweitägigem Stehen fast vollständig in Lösung gegangen. Der Aether wird nun von festen Verunreinigungen abfiltrirt, zum grössten Theil verdunstet und dann auf 100 ccm Wasser gegossen, um ihm Salpetersäure und Stickstoffoxyde zu entziehen, da sich sonst der Rückstand unter Umständen unter Verkohlung plötzlich zersetzt. Nach dem völligen Abdunsten des über dem Wasser stehenden Aethers hinterbleibt ein in der gelben wässrigen Flüssigkeit schwimmendes dickes Oel. Nach etwa zweitägigem Stehen hat sich ein Theil davon in fast farblose, aus dem Oel in das Wasser hineinwachsende Krystalle (A) verwandelt, die sich bei längerem Stehen noch vermehren und vergrössern. Das Oel selbst wird dabei in eine feste, klebrige Masse (B) verwandelt. Durch Abfiltriren und Verdunsten der wässrigen Mutterlauge scheidet sich noch mehr von der krystallinischen Substanz ab, auch kann durch erschöpfendes Ausäthern des Filtrates noch eine weitere Menge erhalten werden. Die Krystalle (A) werden von der klebrigen festen Masse (B) durch mechanische Auslese getrennt und der Rückstand (B) einige Zeit mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Hierbei geht seine klebrige Beschaffenheit allmählich ganz verloren, während sich gleichzeitig eine beträchtliche Menge des vorhin beschriebenen Anhydrids $C_{12}H_{12}N_6O_7$ abscheidet. Aus dem wässrigen Filtrate kann nach dem Erkalten noch etwas von dem krystallinischen Körper (A) durch Auskrystallisiren oder Ausäthern erhalten werden.

Die verschiedenen Proben der krystallinischen Substanz (A) werden nun vereinigt und zur Reinigung mit nicht zuviel Wasser gekocht, wobei sie selbst in Lösung gehen, während wieder etwas von dem in heissem Wasser unlöslichen Anhydride $C_{12}H_{12}N_6O_7$ abgeschieden wird. In dem Filtrat bilden sich dann beim Erkalten 1 bis 5 mm lange Krystalle, die, namentlich pulverisirt, farblos erscheinen, sich aber in heissem Wasser mit gelber Farbe lösen. Das erinnert an das Verhalten des *p*-Nitrophenols und beruht offenbar auch hier darauf, dass das negative Ion eine andre (gelbe) Farbe besitzt, als die nichtdissociirte elektrisch neutrale (farblose) Molekel.

Zur völligen Reinigung, namentlich zur Entfernung von noch anhaftendem Trioxim $C_6H_8N_4O_4$, wird die neue Verbindung, fein ge-

pulvert, durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure von Krystallwasser befreit, hierauf 2 mal aus kalt gesättigter Chloroformlösung durch Zusatz von Petroläther gefällt und dann unter Anwendung von Thierkohle bis zum constanten Schmp. 91° mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie erscheint so in schwach gelblich gefärbten Nädelchen mit starkem Lichtreflexe.

Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, beim Erwärmen auch in Wasser, wässrigen Alkalien und Säuren, sowie den übrigen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff. Ihr Krystallwasser verliert sie bei kurzem Stehen über concentrirter Schwefelsäure.

Analyse der lufttrockenen Substanz: Ber. für $C_6H_7N_3O_4 . H_2O$.

Procente: C 35.46, H 4.43, N 20.68, H_2O 8.86.

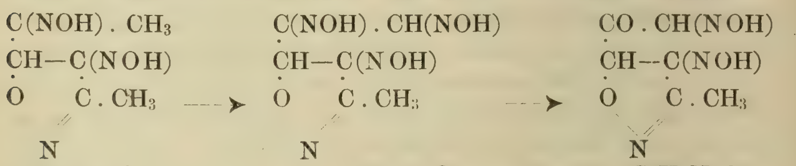
Gef. » » 35.32, » 4.64, » 20.97, » 8.64.

Analyse der wasserfreien Substanz: Ber. für $C_6H_7N_3O_4$.

Procente: C 38.91, H 3.78, N 22,70.

Gef. » » 38.69, 38.56,[1] » 3.72, 4.03,[1] » 23.08.

Der neue Körper von der Formel $C_6H_7N_3O_4$ ist aus dem Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ durch Entoximirung entstanden. Seine Bildung aus diesem Trioxim und der gemeinsamen Muttersubstanz beider, dem Dioxim $C_6H_9N_3O_3$, wird durch folgende Formulirung wiedergegeben:



$C_6H_9N_3O_3$ — $C_6H_8N_4O_4$ — $C_6H_7N_3O_4$

Darnach ist es ein Dioximketon, reducirt als solches weder ammoniakalische Silber- noch alkalische Kupfer-Lösung und kann bezeichnet werden als 1-Methyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxim. Derselbe Körper entsteht auch, wie später gezeigt werden soll, in geringer Menge bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$.

c. Untersuchung der Mutterlauge.

Die bei der Darstellung des Dioximketons $C_6H_7N_3O_4$ erhaltene, von diesem durch Filtration und erschöpfendes Ausäthern völlig befreite, letzte wässrige, salpetersäurehaltige Mutterlauge (C) enthält noch eine organische Substanz in Lösung, deren Reindarstellung uns bisher nicht gelungen ist, die wir aber in Form eines Hydrazons fassen konnten.

[1]) Diese Zahlen wurden bei der Analyse von durch Stickstofftrioxyd bereiteter Substanz (siehe unten) gewonnen.

Zur Gewinnung dieses Hydrazons wurden 20 ccm der salpetersäurehaltigen Mutterlauge (C) mit Ammoniak schwach alkalisch, dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Es entsteht sofort ein Niederschlag, der sich nach kurzem Stehen als fester Krystallkuchen am Boden des Gefässes absetzt. Auf Thon gepresst schmilzt er ganz unscharf unter Zersetzung zwischen 70 und 80°. Beim Anrühren mit ganz wenig kaltem Alkohol geht der grösste Theil in Lösung, und nach öfterem Wiederholen dieses Vorganges wird ein hellgelbes, auch in heissem Alkohol schwer oder unlösliches Hydrazon im Zustande grösserer Reinheit gewonnen, dessen Untersuchung noch aussteht.

Wird die salpetersäurehaltige Mutterlauge (C) mit Natronlauge gekocht, dann angesäuert und ausgeäthert, so hinterlässt der Aether ein zu Nadeln erstarrendes Oel, das nach Isonitrosoaceton riecht und vielleicht mit diesem identisch ist.

Die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf das Ausgangsmaterial $C_6H_9N_3O_3$ hat also zu drei verschiedenen Körpern von den Formeln $C_6H_9N_4O_4$, $C_6H_7N_3O_4$ und $C_{12}H_{12}N_6O_7$ geführt. Dieselben Producte entstehen auch bei der Einwirkung von »gasförmigem Stickstofftrioxyd« und zwar je nach der weiteren Verarbeitung der erhaltenen ätherischen Lösungen in wechselnden Mengen. Eine nähere Beschreibung dieser Versuchsreihe kann indessen an dieser Stelle unterbleiben, weil die Benutzung von Stickstofftretroxyd die genannten Körper in besseren Ausbeuten geliefert hat.

4. Untersuchung des Dioximketons $C_6H_7N_3O_4$.

a) Natriumsalz. In eine warme wässrige Lösung von 0.5 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ wurden 0.3 g calcinirte Soda eingetragen. Unter Kohlensäureentwickelung färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb und scheidet beim Abkühlen ein Natriumsalz in feinen Nädelchen ab. Das Natrium wurde als Sulfat bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_3O_4Na$.

Procente: Na 11.11.

Gef. » » 11.34.

b) Silbersalz. Bei Zusatz von 0.8 g Silbernitrat in Wasser zu einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von 0.4 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ fällt sofort ein gelblich gefärbtes Silbersalz aus. Dieses wird nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser in 100 ccm heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit 15 Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt, wobei offenbar in Folge der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation die gelbe Lösungsfarbe des negativen Ions beinahe gänzlich verschwindet. Bei langsamem Erkalten krystallisirt das Salz in feinen, schwach gelblichen Nädelchen, in einer Ausbeute von

0.3 g. Die luftrockene Substanz erleidet bei zweistündigem Erhitzen auf 120° keinen Gewichtsverlust.

Analyse: Ber. für $(C_6H_7N_3O_4)_2AgOH$.

Procente: Ag 21.81.

Gef. » » 21.81, 22.08.

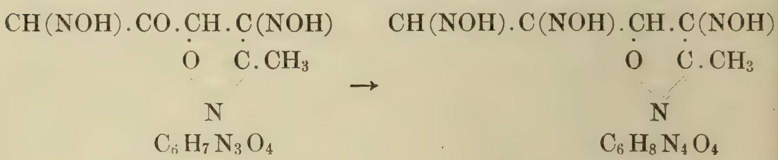
c) Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Rückbildung des Trioxims, $C_6H_8N_4O_4$. Werden concentrirte wässrige Lösungen von 0.5 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ und 0.25 g salzsaurem Hydroxylamin kalt vereinigt, so gesteht die Flüssigkeit nach etwa 5 Minuten zu einer gelatinösen Masse, in der sich bald drusenförmige Krystallaggregate bilden. Nach 3 Stunden hat sich alles in feine Nädelchen verwandelt, die unter Zersetzung bei 221° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_4O_4 . H_2O$.

Procente: N 25.62.

Gef. » » 25.92.

Es hat also Oximirung unter Rückverwandlung des Dioximketons, $C_6H_7N_3O_4$ in das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ stattgefunden:



d) Einwirkung von Phenylhydrazin: Hydrazon $C_{12}H_{13}N_5O_3$. Wenn man molekulare Mengen Dioximketon, $C_6H_7N_3O_4$ (0.5 g) in alkoholischer Lösung und Phenylhydrazin (0.23 g) bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so scheidet sich sofort ein gelbes krystallinisches Hydrazon aus, das, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, bei 234° unter Zersetzung schmilzt. Ausbeute an reiner Substanz 0.33 g. Die Analyse führt zu der dem normalen Phenylhydrazon des Dioximketons entsprechenden Formel $C_{12}H_{13}N_5O_3$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_5O_3$.

Procente: N 25.45.

Gef. » » 25.23.

e) Einwirkung von Anilin. Verbindung $C_{12}H_{14}N_4O_4$. 0.22 g salzsaures Anilin in wenig Wasser werden mit 0.37 g Natriumacetat versetzt, die sich ausscheidende Base durch einige Tropfen Essigsäure gerade wieder in Lösung gebracht und 0.5 g Dioximketon, $C_6H_7N_3O_4$ in kalt gesättigter wässriger Lösung hinzugefügt. Nach mehrtägigem Stehen über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum scheiden sich bis zu 1 cm lange dicke Krystalltafeln aus, deren Menge durch weiteres Eindunsten der Mutterlauge noch vergrössert werden kann. Diese Anilinverbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser,

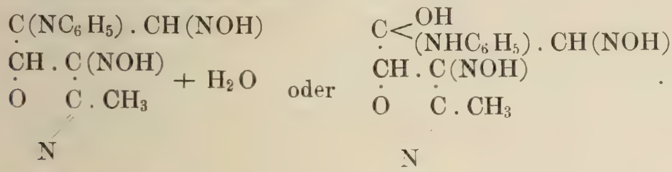
Aether, Benzol, Chloroform, in der Hitze leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie unter Rückbildung ihrer Componenten zersetzt.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber. für $C_{12}H_{14}N_4O_4$.

Procente: N 20.14.

Gef. » » 19.91.

Der Körper ist demnach durch Zusammentritt je einer Molekel des Ketonoxims $C_6H_7N_3O_4$ und des Anilins entstanden und enthält entweder eine Molekel Krystallwasser oder zeigt eine dem Aldehydammoniak ähnliche Constitution:



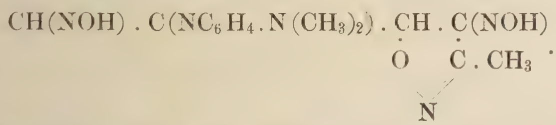
f) Einwirkung von Dimethyl-*p*-phenylendiamin. Verbindung $C_{14}H_{17}N_5O_3$. Die aus 0.46 g salzsaurem Dimethyl-*p*-phenylendiamin durch Zersetzung mit Natronlauge, Ausäthern und Abdunsten des Aethers gewonnene freie Base wird, in wenig Wasser gelöst, mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 0.5 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ versetzt und die sofort dunkelroth gefärbte Mischung in einer Wasserstoffatmosphäre unter Druck gestellt. Es scheiden sich bald prächtige Kryställchen aus, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt bildet das Product rothviolette, metallisch glänzende Krystallnädelchen, die ungefähr bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Für die Analyse wurden sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}N_5O_3$.

Procente: N 23.10.

Gef. » » 22.97.

Der Körper hat demnach folgende Constitution:



g) Einwirkung von Diazobenzol. Verbindung $C_{12}H_{11}N_5O_4$. 0.3 g Anilin in 5 g Wasser und 0.7 g concentrirte Salzsäure werden mit 0.25 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser diazotirt, die Diazoniumlösung unter guter Eiskühlung mit 10 ccm doppelt normaler Natronlauge alkalisch gemacht und nun 0.5 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ in kalter, concentrirter, wässriger Lösung zugegeben. Man lässt die sofort dunkelroth gewordene Flüssigkeit 2 Stunden in Eiswasser stehen, filtrirt von harzigen Bestandtheilen ab und versetzt die klare Lösung

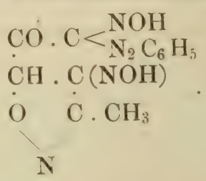
mit verdünnter Salzsäure, wodurch ein dunkelrother Farbstoff als voluminöser Krystallbrei ausfällt. Aus heissem Benzol krystallisirt er in dunkelrothen verfilzten Nädelchen, die bei 208° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Auf dem Platinspatel in die Flamme gebracht, verpufft er ohne Rückstand mit heller Flamme.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_5O_4$.

Procente: N 24.22.

Gef. » » 24.38.

Die Bildungsweise des Körpers aus Diazobenzol und einem Aldoxime erinnert an die Entstehung der von Bamberger und v. Pechmann durch Einwirkung von Diazobenzol auf Aldehydrazone dargestellten Formazylverbindungen, eine Analogie, die auch in der Farbe der Verbindungen hervortritt. Es kann hiernach dem Körper $C_{12}H_{11}N_5O_4$ die folgende Constitutionsformel zugeschrieben werden.



5. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$.

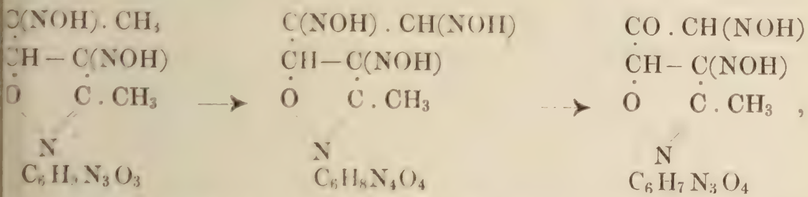
Die Einwirkung von käuflicher rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ liefert als Endproduct in geringer Menge dasselbe Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$, wie die durchgreifende Einwirkung von Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung. Aber seine Entstehung erfolgt hier auf einem ganz anderen Wege, dessen experimentelle Verfolgung uns einen interessanten Einblick verschafft hat in die verschiedene Wirkungsweise von Salpetersäuren wechselnder Concentration und mit verschiedenem Gehalte an Stickstoffoxyden.

Wird im Reagensrohre 1 g Dioxim, $C_6H_9N_3O_3$ in 1 ccm käuflicher rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 in ganz kleinen Antheilen unter guter Eiskühlung eingetragen, die Reagensröhre dann aus dem Eise herausgenommen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so stellt sich bald von selbst, indem die Lösung heller wird, eine heftige Reaction ein (1. Reactionsphase), die allmählich erlahmt, um kurze Zeit darauf wieder heftiger zu werden (2. Reactionsphase), so dass die Flüssigkeit in starkes Sieden geräth. Der nach dem Aufhören der Gasentwickelung in einen dicken Syrup verwandelte Röhreninhalt wird mit 2 Vol. Wasser versetzt, dann mit concentrirtem Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wobei ein durch den Wasserzusatz entstandener schmieriger Niederschlag wieder in Lösung geht, und ein Farbenumschlag von Gelb in Roth erfolgt. Wird diese Lösung

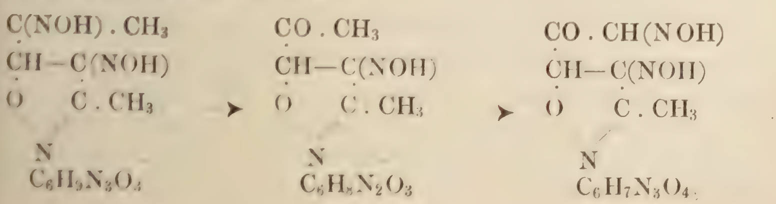
mit Eisessig schwach angesäuert, etwas festes Natriumacetat zugegeben, und mit etwa 0.5 g festem salzsaurem Hydroxylamin kurz aufgekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Krystallpulver, etwa 0.05 bis 0.1 g aus, das durch Schmelzpunkt und andere Eigenschaften mit dem aus dem Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ und Stickstofftetroxyd erhaltenen Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ identificirt werden konnte.

In dem ursprünglichen Reactionsproducte liegt also offenbar das Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ vor, das nach Cap. 4c mit Hydroxylamin leicht in das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ übergeht. Das Dioximketon konnte denn auch in der That in Substanz erhalten werden. 1 g Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ wird wie vorhin mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 behandelt, nach Beendigung der zweiten Reactionsphase mit 10 Raumtheilen Wasser versetzt, der hierdurch in geringer Menge gebildete Niederschlag durch kurzes Aufkochen in Lösung gebracht und dann erschöpfend ausgeäthert. Der Aether hinterlässt in sehr geringer Menge ein Oel, das bald in Krystallen erstarrt. Diese sind nach Schmelzpunkt und weil sie mit salzsaurem Hydroxylamin in das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ übergeführt werden können, identisch mit dem Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ vom Schmelzpunkt 91°. Ganz ähnliche Resultate erhält man mit concentrirter reiner Salpetersäure vom spec. Gewichte 1.403.

Die in zwei deutlich erkennbaren Reactionsphasen verlaufende Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ kann auf zwei verschiedenen Wegen zur Bildung des Dioximketons $C_6H_7N_3O_4$ geführt haben. Entweder wie bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung (Cap. 3 b):



wobei dann freilich das dort die erste Reactionsphase beschliefsende Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ unter den Reactionsproducten nicht aufgefunden werden konnte; oder durch Vermittelung eines Monoximketons $C_6H_8N_2O_3$ auf folgendem Wege:



Die nähere Prüfung hat zu Gunsten der zweiten Annahme entschieden. Es ist gelungen, durch Anwendung einer verdünnteren Salpetersäure mit geringerem Gehalte an Stickstoffoxyden die Reaction bei der ersten Phase festzuhalten und die Natur des Zwischenproductes zu bestimmen.

6. Einwirkung einer Mischung von concentrirter und rauchender Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$. Monooximketon $C_6H_8N_2O_3$.

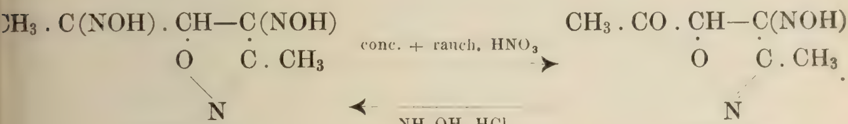
0.5 g des Dioxims $C_6H_9N_3O_3$ werden durch Uebergiessen mit 1 ccm kalter, conc., roher Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.335 in Lösung gebracht, und dann auf einmal 1 ccm rother rauchender Salpetersäure, dargestellt durch Sättigen käuflicher rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 mit »gasförmigem Stickstofftrioxyd«, hinzugefügt. Es tritt eine von heftiger Gasentwickelung begleitete Reaction ein, die man ohne Kühlung verlaufen lässt. Andere Mengenverhältnisse führen gleichfalls, aber in weniger befriedigender Weise zum Ziele. Nach Beendigung der Gasentwickelung, d. i. nach etwa 2 Minuten, wird die dunkelbraune Lösung mit 2 Raumtheilen Wasser verdünnt, mit concentrirtem Ammoniak grade alkalisch, darauf mit Eisessig wieder schwach sauer gemacht und mit etwas festem salzsalzsaurem Hydroxylamin kurz aufgekocht. Beim Abkühlen scheidet sich massenhaft das ursprüngliche Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ wieder aus. Eine einfache Aussalzung unveränderten Ausgangsmaterials durch das salzsaure Hydroxylamin kann nach der vorausgegangenen heftigen Reaction in diesem Falle nicht angenommen werden, schon deshalb nicht, weil durch andere aussalzende Mittel das Dioxim nicht zurückgewonnen werden konnte.

Wird die Flüssigkeit nach Beendigung der freiwillig verlaufenden Reaction zeitweise schwach erwärmt, so wird eine zweite, gleichfalls unter Gasentwickelung verlaufende Reactionsphase angeregt. Sobald die Farbe der Lösung von dunkelbraun in hellgelb übergegangen ist, erhält man mit Ammoniak, Eisessig und salzsaurem Hydroxylamin keine Spur des Dioxims $C_6H_9N_3O_3$ mehr, sondern — freilich in sehr geringer Menge — dasselbe Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ wie bei der im vorigen Capitel beschriebenen Einwirkung von rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510.

Die Einwirkung des Säuregemisches kann also in zwei sich ablösende Reactionsphasen zergliedert werden, deren erste freiwillig verläuft, deren zweite künstlich durch Erwärmen angeregt werden muss. Aus der dunkelbraunen Lösung der ersten Reactionsphase konnten wir den Körper, der mit salzsaurem Hydroxylamin das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ zurückbildet, nicht in reiner Form isoliren. Aether entzieht der sauren Lösung äufserst geringe Mengen einer krystallinisch

erstarrenden Substanz, die aber als Nebenproduct auftritt und mit dem später beschriebenen, aus dem Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ und grüner Salpetersäure erhaltenen Trioximketon $C_6H_6N_4O_5$ identisch ist. Indessen dürften die Umsetzungen des in Lösung befindlichen Körpers zur Bestimmung seiner Natur genügen.

a) Weil er durch salzsaures Hydroxylamin leicht in seine Muttersubstanz, das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ zurückverwandelt wird, muss er daraus durch Entoximirung entstanden sein:



$C_6H_9N_3O_3$ $C_6H_8N_2O_3$

Es liegt demnach ein Monoximketon vor, das zu bezeichnen wäre als 1-Methyl-3-acetyl-2-isoxazolonoxim.

b) Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Monoximketon $C_6H_8N_2O_3$; Hydrazon $C_{12}H_{14}N_4O_2$.

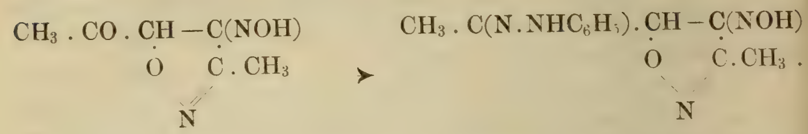
10 g Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ wurden in Portionen von je 1 g nach dem soeben beschriebenen Verfahren mit je 2 ccm roher und 2 ccm rother rauchender Salpetersäure verarbeitet, die vereinigten dunkelbraunen Lösungen mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und mit gefälltem Bariumcarbonat neutralisirt. Die Flüssigkeit sammt Niederschlag wurde hierauf, mit 1 ccm Eisessig versetzt, 1 Stunde stehen gelassen und dann von dem vorhandenen Niederschlage abfiltrirt. In diesem Filtrate wurde die Fällung des Hydrazons durch Zusatz von 6 g frisch destillirtem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung in 4 Portionen durchgeführt. Auf Zusatz des ersten Viertels fielen nur harzige Producte aus, wovon nach halbstündigem Stehen abgesaugt wurde. Das Filtrat gab mit dem zweiten Viertel des essigsauren Phenylhydrazins einen Niederschlag, der nach zweistündigem Stehen abfiltrirt wurde und bei 87° schmolz, Die dritte Fällung schmolz bei etwa 98°, die vierte bei 133°. Die 3 letzten Fällungen wurden einzeln aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wodurch sich ihr Schmelzpunkt bald gegen oder über 200° erhob. Schliefslich gelangten wir so zu einem reinen Hydrazon, das unter dem Mikroskope scharf begrenzte, einheitliche, gelbe Krystalle darstellte, die bei langsamem Erhitzen bei 208° schmolzen, deren Schmelzpunkt aber je nach der Art des Erhitzens schwankte.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_4O_2$.

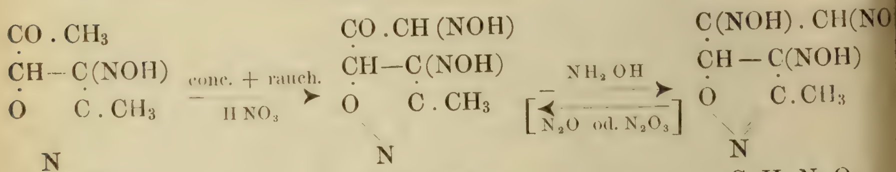
Procente: N 22.54.

Gef. » » 22.76.

Der Körper ist also als das Hydrazon des nicht fassbaren Monooximketons $C_6H_8N_2O_3$ zu betrachten:



Durch diese Umwandlungen ist das Einwirkungsproduct der ersten Reactionsphase des Salpetersäuregemisches auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ als Monoximketon $C_6H_8N_2O_3$ erkannt. Aus dem Product der zweiten künstlich angeregten Reactionsphase konnte, wie erwähnt, durch salzsaures Hydroxylamin das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ gewonnen werden. Das Monoximketon der ersten Phase wird also offenbar durch die weitere, energischere Einwirkung des Salpetersäuregemisches nitrosirt und damit in das früher (Cap. 3b) auf anderem Wege, nämlich aus dem Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ und Stickstofftetroxyd, erhaltene Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ verwandelt, dann durch die Einwirkung von Hydroxylamin in das Trioxim selbst übergeführt:



$C_6H_8N_2O_3$ $C_6H_7N_3O_4$ $C_6H_8N_4O_4$.

7. Einwirkung von grüner Salpetersäure auf das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$; Trioximketon $C_6H_6N_4O_5$.

Diese Salpetersäure wurde durch vorsichtigen Wasserzusatz zu einer mit »gasförmigem Stickstofftrioxyd« gesättigten, käuflichen rauchenden, Salpetersäure erhalten. Bei Zusatz von zu wenig Wasser entsteht eine gelbgrüne Säure, womit die Reaction leicht zu heftig wird, durch zu viel Wasser eine mehr blaugrüne Säure, womit die gewünschte Reaction gar nicht oder nur unvollständig eintritt.

10 g des rohen Trioxims $C_6H_8N_4O_4$ werden in getrennten Portionen von je 1 g in kleinen Bechergläschen mit je 2 ccm grüner Salpetersäure übergossen. Es geht im Verlaufe von etwa 10 Minuten unter geringer Gasentwickelung vollständig in Lösung. Wird die Gasentwickelung zu stark, so muss durch Einstellen in kaltes Wasser etwas gekühlt werden. Aus den dunkelbraunen Lösungen, die bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen bleiben, scheidet sich nach ein- bis drei-tägigem Stehen ein Körper vom Schmelzpunkt 158° in gut ausgebildeten, prismatischen Kryställchen ab. Lässt diese Aus-

scheidung länger auf sich warten, so kann sie durch Einsäen eines Kryställchens oder durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe sofort eingeleitet werden.

Nach 3 Tagen werden die mit Kryställchen durchsetzten Lösungen einzeln mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und filtrirt. Durch Ausäthern des Filtrates kann eine weitere Menge des neuen Körpers gewonnen werden. Gesammtausbeute 2.5 g.

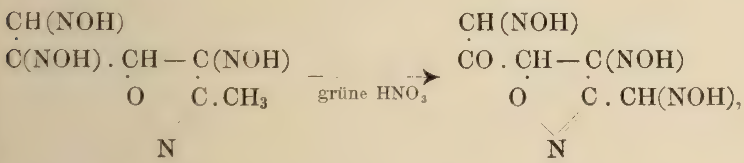
Die erschöpfend ausgeätherte Mutterlauge giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und Wiederansäuern mit Essigsäure bei Zusatz von Phenylhydrazin langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen in grösserer Menge ein gelbes, beim Abkühlen erstarrendes Hydrazon, das noch nicht untersucht worden ist.

Zur Reinigung wird der neue Körper vom Schmp. 158° zunächst mit Chloroform nnd Aether ausgekocht, dann in möglichst wenig kaltem Aceton gelöst, und diese Lösung ohne Umrühren vorsichtig mit 1½ Raumtheilen Chloroform versetzt. In dem Maasse, als das Aceton verdunstet, scheidet er sich dann in derben, prismatischen, sich an den Enden verjüngenden, gelblichen Krystallen von starkem Glanze aus, erscheint aber in gegulvertem Zustande weiss. Er zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich bei 158° unter starker Bräunung zu zersetzen. Beim raschen Erhitzen verpufft er und musste daher zur Verbrennung mit viel Kupferoxyd innig gemengt werden.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_4O_5$.

Procente:	C 33.64,	H 2.80,	N 26.16.
Gef. »	» 33.49,	» 2.74,	» 26.12.

Er giebt mit ammoniakalischer Silberlösung sofort ein gelbes, scheinbar amorphes, auch in der kochenden Mutterlauge ganz beständiges Silbersalz, Fehling's Lösung färbt er dunkelgrün, scheidet aber daraus auch beim Kochen kein Kupferoxydul ab. Er bildet sich in folgender Weise:



ist also ein Trioximketon und zu bezeichnen als 1-Oximidomethyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxim. Er stellt gewissermaassen das Ausgangsmaterial der ganzen Arbeit, das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ im Zustande völliger Nitrosirung dar. In der Kälte ist er leicht löslich

in Aceton, aber fast oder ganz unlöslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, in der Hitze löst er sich in Alkohol und Aether, auch in Wasser, wird aber durch letzteres beim Kochen unter Entwickelung von Blausäure allmählich zersetzt. Bei Zusatz von concentrirter Ammoniakflüssigkeit geht er in eine gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Verbindung über.

Der Trioximketonformel entsprechend kann er in wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte in ein gelbes Hydrazon verwandelt werden, dem zweifellos die Formel:

$$\begin{array}{l} CH(NOH).C(N.NHC_6H_5).CH - C(NOH) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \qquad C.CH(NOH) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; N \end{array}$$

zukommt. Durch äussere Gründe veranlasst, diese Arbeit abzubrechen, haben wir das Hydrazon nicht weiter untersucht, auch haben wir aus demselben Grunde die gewiss leicht durchführbare Darstellung des entsprechenden Tetroxims $C_6H_7N_5O_5$ unterlassen müssen.

Bei der Einwirkung von grüner Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ konnte nur Oxalsäure erhalten werden.

Versuche mit dem 1-Phenyl-3-oximidobenzyl-2-isoxazolonoxim $C_{16}H_{13}N_3O_3$.

Für den aus Isonitrosoacetophenon und salzsaurem oder aus Phenylglyoxal und freiem Hydroxylamin entstehenden Körper $C_{16}H_{13}N_3O_3$ wurde in der vorhergehenden Abhandlung die Dioximformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C(NOH).CH - C(NOH) \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \qquad C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; N \end{array}$$

eines 1-Phenyl-3-oximidobenzyl-2-isoxazolonoxims aufgestellt. Wir haben ihn mit einer kleinen, die Ausbeute erhöhenden Abänderung des früher[1]) angegebenen Verfahrens bereitet. 28 g Isonitrosoacetophenon wurden, in 100 g heissem Wasser suspendirt, mit einer heiss gesättigten wässrigen Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und etwa 3 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten (starkes Stossen). Es bildet sich bald, neben festem Phenylglyoxim, ein am Boden schwimmendes, beim Abkühlen erstarrendes Oel, wahrscheinlich das durch viel Wasser dissociirbare salzsaure Salz des Körpers $C_{16}H_{13}N_3O_3$. Die Flüssigkeit wird mit viel Wasser verdünnt und nun nach den älteren Angaben weiter verarbeitet.

---

[1]) Scholl, diese Berichte 23, 3580.

Beim Eintragen dieses Dioxims $C_{16}H_{13}N_3O_3$ in kalte concentrirte Salpetersäure bilden sich zuerst klebrige Massen, die allmählich fester werden, beim Stehen und Durchkneten mit Wasser ihre klebrige Beschaffenheit ganz verlieren und dann, auf Thon gepresst, ein gelbes amorphes Pulver darstellen. In reiner krystallisirter Form konnte der Körper nicht erhalten werden.

Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure im Rohr während 48 Stunden bei 160° auf das Dioxim $C_{16}H_{13}N_3O_3$ entstehen Benzoësäure (aus 1 g Substanz etwa 0.4 g, d. i. eine 2 Molekeln entsprechende Menge), Salmiak und ganz wenig salzsaures Hydroxylamin.

Zürich und Karlsruhe, Ende Mai 1897.

---

236. Br. Pawlewski: Ueber die Unsicherheit der Guajak-Reaction auf wirksame Diastase.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor 10 Jahren hatte C. J. Lintner[1]) angegeben, dass, wenn man zu einer mit einigen Tropfen von käuflichem Wasserstoffsuperoxyd versetzten alkoholischen Lösung von Guajak-Harz eine Lösung von wirksamer Diastase hinzusetzt, momentan oder »innerhalb weniger Minuten« eine blaue Färbung zum Vorschein kommt, und dass Invertin, Pepsin und andere ähnliche Fermente diese Reaction nicht zeigen. Diese Reaction wurde in mehrere Werke wie z. B. J. Königs[2]), Friedr. Böckmann's[3]), E. O. v. Lippmann's[4]) ohne irgendwelche Bemerkungen oder Vorbehalt aufgenommen. Indessen kann diese Reaction nicht als genaue bezeichnet werden. Wenn die blaue Färbung momentan eintritt, kann diese Reaction als Beweis der Anwesenheit von thätiger Diastase betrachtet werden, jedoch mit dem Vorbehalt, dass sich in der untersuchten Lösung ausser Diastase kein anderer Körpor vorfindet, welcher mit dem Guajak-Harz ebenfalls eine blaue Färbung giebt. Wenn die Färbung jedoch »innerhalb weniger Minuten« auftreten soll, dann kann die Reaction gar nicht als entscheidendes Merkmal des Vorhandenseins von Diastase betrachtet werden, denn ohne Diastase giebt eine ganze Reihe anderer Körper, als: Pepton, Gelatine, Eiweiss u. s. w. eine ähnliche blaue Farbenreaction.

---

[1]) Zeit. Spir. 1886, 503.

[2]) Die Untersuch. landw. u. gewerbl. Stoffe. Berlin 1891 p. 482.

[3]) Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. Berlin II, 410.

[4]) Chemie der Zuckerarten. Braunschweig 1895, 876.

Jedoch auch diese Körper scheinen hier keine Rolle zu spielen, denn die Guajak-Tinctur allein mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung giebt in der Kälte nach einigen Minuten eine deutliche blaue Farbenerscheinung und beim Erwärmen sogleich. Eine schwache, frisch bereitete, lichte, alkoholische Lösung von Guajak-Harz giebt nach dem Versetzen mit einigen Tropfen von Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur momentan eine starke blaue Färbung; starke, dunkle Lösungen lassen diese Farbenreaction nach 3—5 Minuten erscheinen.

Die Guajak-Reaction kann man, meiner Ansicht nach, vortheilhaft zum Nachweise von N_2O_3, NO_2H anwenden. Die von mir untersuchten Lösungen von Kalium- und Natrium-Nitrit, Amylnitrit, $HO.SO_2.ONO$ geben momentan starke dunkelblaue Färbungen, welche bei der Anwendung von 0.00005 g Natriumnitrit oder Amylnitrit noch sehr gut sichtbar sind.

Da andererseits oxydirende Körper wie: Ozon, Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat, Ferricyankalium u. s. w. mit der Guajak-Tinctur ebenfalls blaue Färbungen geben, verliert die angeführte Reaction in der Anwendung auf Diastase an Werth.

Lemberg, 28. Mai 1897. Chem. techn. Laborat. d. K. K. Techn. Hochschule.

---

237. Richard Escales: Ueber die Darstellung von Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Wenn man sich zur Ausführung von Synthesen organischer Verbindungen des Aluminiumchlorids bedient, so stellt man sich dieses Präparat gern selbst dar, nachdem man die Erfahrung gemacht hat, dass das käufliche, durch Erhitzen von Thonerde mit Kohle im Chlorstrom erhaltene Chlorid nicht genügend rein ist, bei seiner Verwendung in dem Reactionsgemisch lästige, durch unlösliche Thonerde hervorgerufene Emulsionen auftreten und ausserdem die gewünschten Reactionen ziemlich langsam und mit schlechter Ausbeute verlaufen.

Zur Darstellung eines reinen und wirksamen Alnminiumchlorids haben nun F. Stockhausen und L. Gattermann[1]) eine Methode ausgearbeitet, welche wohl in den Laboratorien allgemein angewandt wird.

[1]) Diese Berichte 25, 3521.

Nach diesem Verfahren werden Aluminium-Schnitzel oder Gries in einem schwer schmelzbaren Glasrohr auf dem Verbrennungsofen erhitzt und über das andauernd erhitzte Metall wird ein Strom trockenen Salzsäuregases geleitet. Gattermann[1]) schreibt dabei ausdrücklich vor: »Man erhitzt die Röhre ihrer ganzen Länge nach zunächst mit einer kleinen Flamme, welche man allmählich vergrössert. Bei einer gewissen Flammengrösse bemerkt man dann, dass weisse Dämpfe von Aluminiumchlorid auftreten, welche sich in der Vorlage verdichten«.

Bei einer Darstellung des Präparates nach Gattermann musste ich in Folge eines Unfalles am Salzsäure-Entwickler eine Unterbrechung eintreten lassen, worauf ich sämmtliche Flammen des Verbrennungsofens auslöschte; als ich nach einiger Zeit den in Ordnung gebrachten Salzsäure-Entwickler wieder mit dem Rohre verband, leitete ich zunächst Salzsäure über das Metall, ohne die Flammen anzuzünden. Denn da bei der Reaction selbst Wasserstoff gebildet wird, so ist zunächst die Luft sorgfältigst aus dem Apparat zu verdrängen.

Beim Durchleiten von Salzsäure über das noch warme Aluminium bemerkte ich nun, dass es des Anzündens der Flammen gar nicht bedurfte, um den Fortgang der unterbrochenen Reaction zu veranlassen. Vielmehr ging ohne jede äussere Wärmezufuhr die Bildung des Aluminiumchlorids weiter vor sich, wobei das Aluminium an einzelnen Stellen in Folge der auftretenden Reactionswärme zum Glühen kam.

Ich schloss daraus, dass die Bildung von Aluminiumchlorid aus Aluminium und Chlorwasserstoff eine Reaction mit stark positiver Wärmetönung sein müsse, und dass es nur nöthig sei, die Reaction einzuleiten, während für die Weiterführung derselben die auftretende Reactionswärme selbst genüge.

Theoretisch kann dies nicht überraschen, denn Aluminiumchlorid ist eine viel stärker exothermische Verbindung, als Chlorwasserstoff; die Wärmetönung verhält sich zu der der Salzsäure wie 53.9 : 22, ist also ungefähr $2^1/_2$ mal so gross[2]).

Es ist auch von anderer Seite schon beobachtet worden, dass es nicht der hohen Temperatur des Verbrennungsofens zur Aluminiumchlorid-Darstellung bedarf.

Askenasy[3]) hat gefunden, dass die Temperatur des Schwefeldampfes genügt.

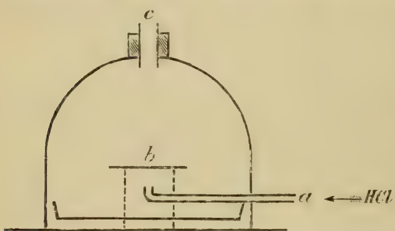
---

[1]) Die Praxis des organ. Chemikers. 2. Aufl. S. 309—311.

[2]) Berthelot giebt für Al_2Cl_6 eine Wärmetönung von 323.6 oder 6×53.9, für HCl eine solche von 22 an.

[3]) Dr. Paul Askenasy, D. R.-P. 76909.

Askenasy führte jedoch während des ganzen Verlaufes der Reaction äussere Wärme zu; nach meiner Beobachtung und den thermischen Daten schien mir dies überflüssig. — Ich wandte statt des Gattermann'schen Rohres eine gewöhnliche, zweifach tubulirte Glasglocke (Exsiccatorglocke) an, von etwa 22 cm Höhe und 16 cm unterem Durchmesser; die Glocke befindet sich luftdicht auf einer Glasplatte und auf letztere stellt man eine möglichst die ganze Fläche bedeckende Glasschale; darüber stellte ich einen Glasdreifuss und auf diesen brachte ich eine Asbestplatte von 8—10 cm Durchmesser, bedeckt mit einer Lage von etwa 20 g Aluminiumgries. — Man leitet nun durch den unteren Tubus (*a*) trockenes Salzsäuregas in den trockenen Apparat, bis die Luft ziemlich verdrängt ist; sodann wirft man unter fortwährendem Durchleiten der Salzsäure etwa ½—1 g erhitzten Aluminiumgries so durch die obere Oeffnung (*c*), dass das Aluminium möglichst heiss auf die Asbestplatte (*b*) fällt.



Zum Erhitzen benützte ich einen kleinen Porzellantiegel und ein Gebläse, wobei ich mit dem Munde den Luftstrom zuführte; diese kleine Menge Aluminiumgries muss ziemlich stark, möglichst bis zum Schmelzen oder doch bis zu ziemlicher Rothgluth erhitzt und in diesem Zustand direct in die Glocke hineingeworfen werden.

Dadurch wird die Reaction eingeleitet, was man an der Entstehung der dicken Aluminiumchlorid-Dämpfe bemerkt.

Sollten diese Dämpfe sich nicht oder nur schwach bilden, dann muss das Einwerfen von erhitztem Aluminium wiederholt werden, bis die Reaction ordentlich eingeleitet ist. Ist dies der Fall, so geht der Process von selbst, ohne jede Wärmezufuhr, weiter; das Aluminium wird vollständig in Chlorid umgewandelt, sublimirt als solches von der Asbestplatte weg und es bleiben darauf nur die Verunreinigungen des Aluminiumgrieses als schwarzgraues Pulver zurück.

Die Glasglocke selbst wird durch das sich niederschlagende Chlorid bald undurchsichtig, allein man kann den Verlauf der Reaction an der ziemlich starken Erhitzung der Glocke verfolgen. — Nach ungefähr zwei Stunden ist der Umwandlungsprocess für 20 g Aluminium zu Ende; das Chlorid befindet sich theils als feines Pulver in der Bodenschale, theils als harte Kruste in der inneren Wandung der Glocke.

Aus ca. 20 g Aluminium gewann ich bei verschiedenen Darstellungen je ca. 70—75 g reines Chlorid, während die Theorie ca. 100 g verlangt.

Von den fehlenden 25—30 g ist ein Theil noch auf der Asbestplatte und kann durch Sublimation von den beigemengten Verunreinigungen getrennt werden; andererseits entweicht auch etwas Aluminiumchlorid dampfförmig, doch kann man, sobald die Reaction ordentlich im Gange ist, den Salzsäurestrom so langsam gehen lassen, dass nur wenig Aluminiumchlorid entweicht; auch kann man an der oberen Oeffnung der Glocke noch ein weites Glasrohr aufsetzen, um diese Dämpfe wenigstens theilweise zu condensiren. —

Das Wesentliche an dem von mir geschilderten Verfahren, — bei welchem die Anordnung des Apparates modificirt werden kann — besteht darin, dass man Salzsäuregas auf Aluminiumgries bei gewöhnlicher Temperatur, ohne äussere Wärmezufuhr, einwirken lässt, wobei eine vollständige Umwandlung in Chlorid vor sich geht, sobald man die Reaction durch eine geringe Menge erhitzten Aluminiumgries einleitet.

Das Einleiten des Processes könnte auch mit dem elektrischen Strom oder mit einer andern Energiequelle erfolgen, die nur kurz, aber intensiv in Wirksamkeit zu treten hat.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch auf eine ungenaue Literaturangabe in v. Richter-Klinger's Lehrbuch der anorganischen Chemie hinweisen. Auf Seite 311 ist angegeben:

»Zur Darstellung eines von Eisen und Oxychlorid freien Aluminiumchlorids erhitzt man am besten metallisches Aluminium in trockenem Chlorwasserstoff. (Seubert-Pollard, diese Berichte **24**, 2575).« —

In der citirten Abhandlung von Karl Seubert und W. Pollard findet man jedoch über die Darstellung von Aluminiumchlorid nichts Neues gegenüber den früheren Arbeiten von Nilson und Petterson: Diese Berichte **17**, 987, Journ. pract. Chem. **2** Folge **33**, 13, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 459—462.

Nilson und Petterson haben zu physikalisch-chemischen Zwecken (Dampfdichtebestimmung) kleine Mengen Aluminiumchlorid durch Erhitzen von metallischem Aluminium im Salzsäurestrom dargestellt und Seubert und Pollard haben lediglich zu physikalisch-chemischen Zwecken das Nilson-Petterson'sche Verfahren wiederholt.

Erst Stockhausen und Gattermann haben 1892 eine practische Methode zur Darstellung von Aluminiumchlorid aus Aluminium und Salzsäure ausgearbeitet. —

Karlsruhe, den 20. Mai 1897. Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

238. M. Kahan: Zur Kenntniss des Diacetonalkamins.

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Indem ich bezüglich des Rahmens, in welchen die vorliegende Untersuchung gehört, auf die Bemerkungen des Hrn. Prof. Gabriel[1]) verweise, beschränke ich mich darauf, die experimentellen Ergebnisse kurz mitzutheilen.

Das zu meinen Versuchen nöthige Diacetonalkamin (2-Amino-2-methyl-4-oxypentan), $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2CH(OH).CH_3$ bereitete ich unter geringer Modification der Vorschrift von W. Heintz[2]), wie folgt.

50 g saures Diacetonaminoxalat werden in 80 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst, mit 120 ccm 33-procentiger Kalilauge versetzt und die auf der Oberfläche ausgeschiedene farblose Oelschicht ausgeäthert, nach Verjagung des Aethers mit etwa 400 ccm Wasser in eine Schüttelflasche gespült und mit dem Dreifachen der theoretisch berechneten Menge 2-procentigen Natriumamalgams versetzt. Nach zweitägigem Stehen giesst man die nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit vom Quecksilber ab, neutralisirt mit Salzsäure und filtrirt sie von einem gelben unlöslichen Oel ab; aus dem klaren Filtrat wird nach Zusatz von Natronlauge mit Dampf das Alkamin so lange abgeblasen, bis eine grössere Menge des Destillats nur noch 2 bis 3 Tropfen Salzsäure zur Neutralisirung bedarf. Darauf neutralisirt man das Destillat mit Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade in einer Schale zu einem Syrup ein, aus dem man das Alkamin mit Kali freimacht und mit Aether ausschüttelt. Es destillirt fast völlig zwischen 174—179°. Ausbeute über 39 pCt. der Theorie.

Durch Erhitzen mit starker Brom- resp. Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich das Oxyamin in die nachstehend beschriebenen halogenisirten Amine.

Bromwasserstoffsaures γ-Bromhexylamin (2-Methyl-2-amino-4-brompentan), $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CHBr.CH_3, HBr$.

8.5 g Diacetonalkamin werden mit 24 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr 4—5 Stunden auf 100° erhitzt[3]); die dunkelbraune, saure Flüssigkeit dampft man dann in einer Schale auf dem Wasserbade so lange ein, bis die Masse beim Rühren mit dem Glasstab fest zu werden beginnt; nach einigem Stehen über Schwefelsäure ist sie alsdann zu einem festen Kuchen

[1]) Diese Berichte **27**, 3510. [2]) Ann. Chem. Pharm. **183**, 290 ff.

[3]) Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff auf 150—170° zersetzte sich das Diacetonalkamin unter Abspaltung von Ammoniak.

(20 g) erstarrt. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich; sie lässt sich aus ganz trocknem Amylalkohol oder besser aus Benzol umkrystallisiren, schmilzt dann bei 160—161° und ergab bei der Brombestimmung folgenden Werth:

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}NBr_2$.

Procente: Br 61.30.

Gef. » » 61.08.

Das pikrinsaure Salz $C_6H_{12}BrNH_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$ scheidet sich auf Zusatz von 35 ccm $^1/_{10}$ norm. Natriumpikratlösung zu einer concentrirten Lösung von 3.5 g bromwasserstoffsauren Salzes in schönen, gelben Blättchen ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 149° erweichen und bei 157° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}BrN_4O_7$.

Procente: Br 19.56.

Gef. » » 19.34.

Salzsaures γ-Chlorhexylamin (2-Methyl-2-amino-2-chlor-pentan), $(CH_3)_2C(NH_2) . CH_2 . CHCl . CH_3$, HCl,

bildet sich durch 2-stündiges Erhitzen von 1 g Alkamin mit 7 ccm rauchender Salzsäure auf 115—120°; der dunkelbraun gefärbte, flüssige Inhalt des Rohres bildet nach Abdampfen der freien Salzsäure auf dem Wasserbade einen von einer Krystallhaut überzogenen, dunklen Syrup, welcher das Chlorhydrat des Chlorhexylamins enthält, wie die Analyse des nachstehend beschriebenen Pikrats zeigt. Das Pikrat $C_6H_{14}ClN . C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich aus der von Verunreinigungen abfiltrirten braunen wässrigen Lösung des Rohproductes auf Zusatz von Natriumpikratlösung krystallisirt aus; die Krystalle schmelzen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 157° nach vorangegangenem Sintern.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N_4O_7Cl$.

Procente: N 15.36.

Gef. » » 15.49.

μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methyl-pentoxazolin,

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH(CH_3) . O \\ (CH_3)_2 : C \text{———} N \text{===} C . C_6H_5. \end{array}$$

Zu einer Lösung von 2.6 g γ-Bromhexylaminbromhydrat (Rohproduct) in 50 ccm Wasser giebt man 1.5 g Benzoylchlorid, schüttelt das Gemisch gut durch und fügt unter Kühlung und fortwährendem Schwenken Kalilauge (3 Mol. auf je 1 Mol. Bromhydrat und Chlorid) schnell hinzu. Nach einigen Augenblicken fallen weisse Kryställchen (ca. 2 g) aus, welche aus dem sehr unbeständigem Bromhexylbenzamid bestehen. Wird nun durch den Kolben ein Dampfstrom geleitet, so geht ein Oel über, das schon im Kühler zu schneeweissen blättrigen Krystallen erstarrt; letztere sind halogenfrei; ihre Analyse stimmte auf die oben angegebene Oxazolinbase.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz: Ber. für $C_{13}H_{17}NO$.

Procente: C 76.85, H 8.37, N 6.90.

Gef. » » 77.07, » 8.76, » 6.71.

Die Ausbeute betrug ca. 63 pCt. der Theorie. Die Substanz schmilzt bei 32°, zeigt ausgesprochene basische Eigenschaften, besitzt einen charakteristischen Geruch und ist ihrem Verhalten wie ihrer Bildung nach, dem μ-Phenyloxazolin und μ-Phenylpentoxazolin von Gabriel analog, sodass man ihre Bildung wie folgt formuliren kann:

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH(CH_3)Br \\ (CH_3)_2C . NH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 . CH(CH_3)Br \\ (CH_3)_2C . NH . COC_6H_5 \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} \qquad CH_2 . CH(CH_3) . O \\ (CH_3)_2C = N - C . C_6H_5 \end{array}.$$

Das Pikrat des Oxazolins, $C_{13}H_{17}NO, C_6H_3N_3O_7$, bildet ein krystallisirtes gelbes Salz und krystallirt aus heissem Alkohol in schönen, gelben, schief abgeschnittenen Säulen, welche zwischen 162.5 und 164° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{20}N_4O_8$.

Procente: C 52.78, H 4.63.

Gef. » » 52.82, » 4.84.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{17}NO)_2 . H_2PtCl_6$, fällt in röthlichen Blättchen aus und ist in Wasser wenig löslich.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_2O_2PtCl_6$.

Procente: Pt 24.17.

Gef. » » 24.13.

μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methylpenthiazolin,

$$\begin{array}{l} \quad CH_2 . CH(CH_3) . S \\ (CH_3)_2 : C - N = C . C_6H_5. \end{array}$$

Zu diesem Körper führte folgender Weg [1]). 2.7 g Bromhexylaminbromhydrat, welches durch Aufstreichen des oben erwähnten Rohproductes auf Thon von einer dunklen syrupösen Beimengung befreit und fast farblos erhalten war, erhitzte ich mit ca. 2 g Thiobenzamid in einem weiten Reagensglas 2 Stunden lang auf 118—127°. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten zu einer harten, schwarzen Masse, welche sich nach Zusatz von wenig Salzsäure in warmem Wasser bis auf einige dunkle Oeltropfen auflöste. Aus der filtrirten, noch etwas trüben Lösung wurden zunächst flüchtige Verunreinigungen mit Dampf abgeblasen, alsdann wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Oel mit Dampf übergetrieben; binnen $^3/_4$ Stunden destillirte mit den Wasserdämpfen ein farbloses, schweres Oel über,

[1]) Ueber die Verwendbarkeit dieses Verfahres zur Darstellung von Thiazolinen vgl. S. Gabriel und C. v. Hirsch, diese Berichte **29**, 2609.

welches zu rhombischen Tafeln erstarrte. Der Körper ist eine starke Base, besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher an den des bereits beschriebenen Phenyltrimethylpentoxazolins erinnert, und schmilzt bei 34°. Die Substanz lieferte, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse die Werte:

Ber. für $C_{13}H_{17}SN$.

Procente: C 71.23, H 7.76,

Gef. » » 70.71, » 8.04,

ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$\begin{matrix} CH_2 . CH(CH_3)Br \\ (CH_3)_2 \dot{C} . NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HS \\ HN : \dot{C} . C_6H_5 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} HBr \\ NH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 . CH(CH_3) . S \\ (CH_3)_2\dot{C} - - N = = \dot{C} . C_6H_5. \end{matrix}$$

Das Pikrat $C_{13}H_{17}NS, C_6H_3N_3O_7$ krystallisirte aus heissem verdünntem (etwa 60 proc.) Alkohol in schön ausgebildeten, lang gestreckten, gelben Rhomboëdern, welche bei 149° sintern und bei 152° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{20}N_4O_7S$.

Procente: C 50.89, H 4.47, S 7.14,

Gef. » » 50.67, » 4.97, » 7.28.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{17}NS)_2 . H_2PtCl_6$, ist ein hellrothes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, welches bei 223° sich heftig zersetzt;

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_2S_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.90.

Gef. » » 23.22.

Verschiedene Versuche, die nämliche Schwefelbase durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid entweder auf das frisch dargestellte, rohe γ-Bromhexylbenzamid, oder auf das aus letzterem erhältliche Bromhydrat des Phenyltrimethylpentoxazolins zu bereiten, führten nicht zum Ziele.

μ-Mercapto-α-dimethyl-γ-methyl-penthiazolin,

$$\begin{matrix} CH_2 . CH(CH_3) . S \\ (CH_3)_2 : \dot{C} - - N = = \dot{C} . SH. \end{matrix}$$

5.2 g rohes Bromhexylaminbromhydrat werden in wenig Wasser (ca. 20 ccm) gelöst, von Verunreinigungen abfiltrirt, mit 6 ccm Schwefelkohlenstoff tüchtig durchgeschüttelt und mit 20 ccm dreifach-normaler Natronlauge (etwas mehr, als 2 Mol. auf 1 Mol. Bromhydrat) nach und nach unter Kühlung und fortwährendem Schwenken versetzt. Nach kurzem Stehen sammelt sich eine dunkelbraune Krystallmasse am Boden des Gefässes an, welche man absaugt und 2—3 Male mit Wasser nachwäscht; sie wird dann mit wenig Holzgeist erwärmt,

welcher im Wesentlichen die färbenden Verunreinigungen aufnimmt und die Krystalle farblos zurücklässt. Nach dem Umkrystallisiren aus ziemlich viel heissem Holzgeist stellt das Product derbe Säulen ($^3/_4$ g) dar, welche bei 180° schmelzen. Sie sind in kaltem Wasser so gut wie garnicht, in kochendem sehr wenig, in heissem Alkohol leicht, nicht in kalter verdünnter Salzsäure, leicht in fixem Alkali löslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NS_2$.

Procente: C 48.00, H 7.43, S 36.57.

Gef. » » 47.69, » 7.70, » 36.75.

Der Methyläther des Trimethylmercaptopenthiazolins,

$$\begin{array}{l} \quad\ CH_2 . CH(CH_3) . S \\ (CH_3)_2 : \dot{C} \text{———} N \text{===} \dot{C} . SCH_3 \end{array}$$

lässt sich bereiten, indem man 1 g Trimethylmercaptopenthiazolin in heissem Holzgeist mit 3—4 ccm einer Lösung von 2 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol und mit einem Ueberschuss von Methyljodid am Rückflusskühler eine kurze Zeit erwärmt; nachdem das überschüssige Methyljodid und der Holzgeist aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit verjagt sind, fügt man Alkali hinzu und leitet einen Dampfstrom hindurch; die dadurch ins Destillat übergegangene Methylverbindung wird mit Aether ausgezogen und nach Verdunsten desselben fractionirt. Sie siedet bei 240° (Bar. = 761.5) unzersetzt und ist ein klares, stark lichtbrechendes, dünnes Oel von eigenthümlichem Geruch.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}S_2N$.

Procente: C 50.79, H 7.94.

Gef. » » 50.58, » 8.15.

Das Pikrat des Methyläthers, $C_8H_{15}S_2N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist ein schön krystallisirtes Salz, das bei 131° unter vorangehendem Erweichen schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}S_2N_4O_7$.

Procente: N 13.39.

Gef. » » 13.33.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_{15}S_2N)_2 . H_2PtCl_6$, stellt rothe, in Wasser schwer lösliche Kryställchen dar, welche sich bei 190° heftig zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{32}N_2S_4PtCl_6$.

Procente: Pt 24.65.

Gef. » » 24.81.

Amidohexansulfosäure, $(CH_3)_2C(NH_2) . CH_2 . CH(CH_3) . SO_3H$
(2-Methyl 2-amido-4-methyl-4-pentansulfosäure).

Nachdem die Oxydation mittels Brom weder beim Trimethylmercaptopenthiazolin noch bei dessen Methyläther noch beim salzsauren Salze des weiter oben beschriebenen Trimethylpenthiazolins

trotz vieler Versuche zum Ziel, d. h. zur entsprechenden Amidohexansulfosäure, geführt hatte, gelang es mir schliesslich, diesen Körper durch Oxydation des Trimethylmercaptopenthiazolins mit Chlor zu bereiten, und zwar wie folgt:

Durch eine Aufschlämmung von 1.2 g Trimethylmercaptopenthiazolin in 50 ccm Wasser leitet man 25—30 Minuten lang, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, einen starken Chlorstrom. Das anfänglich auf der Oberfläche ausgeschiedene farblose Oel ist gegen Schluss der Oxydation fast völlig verschwunden. Aus der kochenden Flüssigkeit entfernt man nun die bei der Reaction gebildete Schwefelsäure mit der eben nöthigen Menge Baryumcarbonat und dampft die abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade völlig ein. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und von einer geringen Menge unlöslicher Substanz abfiltrirt. Nach abermaligem Abdampfen löst man den zurückgebliebenen dicken Syrup, in dem Krystalle eingebettet sind, in heissem absolutem Alkohol unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser auf, filtrirt die Lösung und versetzt sie mit viel trockenem Aether, wobei feine Kryställchen sich niederschlagen. Nach einigem Stehen in zugekorktem Kolben wurden sie auf einem trocknen Filter rasch abgesaugt und sofort in den Exsiccator gebracht (Ausbeute 0.4 g). Die so gewonnene Amidohexansulfosäure schmilzt noch nicht bei 310°, nimmt aber schon unterhalb dieser Temperatur dunkle Färbung an.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}NSO_3$.

Procente:	C 39.78,	H 8.29,	S[1]) 17.68.
Gef.	»	» 39.04,	» 8.47,	» 18.24.

Die so isolirte Amidohexansulfosäure hinterliess beim Verbrennen einen geringen Aschenrücktand, in dem sich Schwefelsäure nachweisen liess; hieraus erklärt sich der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt und der zu hoch gefundene Schwefelgehalt.

Ich habe schliesslich noch einige andere Trimethylpenthiazolinderivate und zwar nicht aus dem γ-Bromhexylamin, sondern aus dem γ-Oxyhexylamin (= Diacetonalkamin) darzustellen versucht, indem ich eine Reaction in Anwendung brachte, die von Söderbaum und Widman[2]) aufgefunden worden ist: letztere haben nämlich beobachtet, dass die aus o-Nitrobenzylalkohol und Senfölen entstehenden Thioharnstoffe

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,.\,OH\\NH\,.\,CS\,.\,NHX\end{matrix}$$

[1]) Die Schwefelbestimmung ist durch Verschmelzung mit Kaliumchlorat und Soda ausgeführt worden.

[2]) Diese Berichte **22**, 1666, 2938; s. a. Söderbaum, diese Berichte **28**, 1897.

durch Erwärmen mit Salzsäure Wasser abspalten und in nach Paal und Vanvolxem[1]) wie folgt zu formulirende Körper

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,.\,S\\ \quad\quad\dot{}\\ N{=\!=}C\,.\,NHX\end{matrix}$$

übergehen.

Ich habe daher das Triacetonalkamin (γ-Oxyhexylamin) mit Senfölen zu Oxyhexylthioharnstoffen gepaart, und es ist mir thatsächlich gelungen, auch aus diesen Producten Wasser abzuspalten und somit zu Penthiazolinderivaten (Hexylen-ψ-thioharnstoffen) zu gelangen:

Oxyhexylphenylthioharnstoff, $\begin{matrix}CH_2\,.\,CH(CH_3)\,.\,OH\\ \dot{C}(CH_3)_2\,.\,NH\,.\,CS\,.\,NHC_6H_5\end{matrix}$,

wird aus Diacetonalkamin mit etwas mehr, als 1 Mol. Phenylsenföl erhalten. Das Gemisch erstarrt bald unter Wärmeentwickelung zu einer festen Krystallmasse, die nach Zusatz von Alkohol abgesaugt und mit Alkohol einige Male nachgewaschen wird. Der Körper schiesst aus ziemlich viel heissem Alkohol in schneeweissen Krystallen vom Schmp. 163—164° an.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}N_2OS$.

		C	H	S	N
	Procente:	61.90,	7.94,	12.69,	11.11.
Gef.	»	61.98,	8.19,	12.57,	11.53.

N-Phenyl-hexylen-ψ-thioharnstoff,

$$\begin{matrix} & CH_2\,.\,CH(CH_3)\,.\,S & \\ (CH_3)_2\dot{C} & N{=\!=}\dot{C}\,.\,NHC_6H_5 \end{matrix}\ ^{2)}.$$

2 g Oxyhexylphenylthioharnstoff werden mit 20 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 100° während 2½ Stunden erhitzt. Den Rohrinhalt verdünnt man mit Wasser, filtrirt von etwas Oel ab und fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu: es scheiden sich kleine, in Wasser unlösliche, weisse Kryställchen ab, welche in Alkohol bedeutend löslicher sind, als der angewandte Thionharnstoff, und sich aus wenig verdünntem Spiritus umkrystallisiren lassen; sie sintern bei 141° und schmelzen bei 147—148°.

Die Verbindung ist eine ausgesprochene Base, löst sich momentan in verdünnter kalter Salzsäure und liefert ein Pikrat und ein Chloro-

---

[1]) Diese Berichte 27, 2413.

[2]) Da B. Prager, diese Berichte 22, 2991, für die von ihm aus Chlorthioharnstoffen der allgemeinen Formel $CH_3\,.\,CHCl\,.\,CH_2\,.\,NH\,.\,CS\,.\,NHX$ (X = Alphyl) unter Salzsäureabspaltung erhaltenen ringförmigen Producte die Constitution $\begin{matrix}CH_3\,.\,CH\quad\quad S\\ \dot{C}H_2\,.\,N:\dot{C}\,.\,NHX\end{matrix}$ nachgewiesen hat, dürfte auch für den hier gewonnenen Körper die obige Amidoformel und nicht die entsprechende Imidoformel zutreffen.

platinat; in Wasser suspendirt, färbt sie rothes Lakmuspapier schwach blau und ist im Hinblick auf ihre Bildung, Eigenschaften, sowie auf die bei der Analyse gefundenen Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}N_2S$.

Procente: C 66.67, H 7.69,

Gef. » » 66.38, » 7.98,

das erwartete Penthiazolinderivat, welches aus dem Oxyhexylphenylthioharnstoff nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{20}N_2OS - H_2O = C_{13}H_{18}N_2S$$

entstanden ist.

see errata p. 3449

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{18}N_3S)_2 . H_2PtCl_6$, ist ein rothgelbes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, welches bei 202° Zersetzung erleidet.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{38}N_4S_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.12.

Gef. » » 22.16.

Oxyhexyläthylthioharnstoff, $\begin{matrix} CH_2 . CH(CH_3) . OH \\ \dot{C}(CH_3)_2 . NH . CS . NHC_2H_5 \end{matrix}$,

entsteht beim Zusammenbringen von 2 g Diacetonalkamin und 1.5 g Aethylsenföl unter Wärmeentwickelung. Ueber Nacht verwandelt sich das Gemisch in eine feste Krystallmasse. Der neue Harnstoff ist in Alkohol, Benzol und Essigester in der Hitze leicht, in kaltem Alkohol weniger, in Wasser schwer löslich; in concentrirter Salzsäure löst er sich schon in der Kälte. Schmp. 198.5°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{20}SN_2O$.

Procente: C 52.94, H 9.80, N 13.72.

Gef. » » 52.91, » 10.03, » 13.64.

Die Ueberführung des Oxyhexyläthylthioharnstoffs in

N-Aethylhexylen-ψ-thioharnstoff,

$$\begin{matrix} CH_2 . CH(CH_3) . S \\ \dot{C}(CH_3)_2 - N = \dot{C} . NHC_2H_5 \end{matrix},$$

geschieht in folgender Weise.

1.2 g Oxyhexyläthylthioharnstoff werden mit ca. 15 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen der freien Salzsäure setzt man die Base mit Kalilauge in Freiheit und nimmt sie in Aether auf; dieser hinterlässt beim Verdunsten einen Syrup, der ebenso wenig wie das daraus erhältliche Chlorhydrat in festem Zustande zu gewinnen war. Das Bromhydrat krystallisirte zwar, liess sich aber in Folge seiner grossen Löslichkeit nicht gut reinigen. Ich habe daher das Pikrat und Chloroplatinat, welche leichter isolirt werden konnten, analysirt.

Das Pikrat $C_9H_{18}N_2S . C_6H_2(NO_2)_3OH$ fällt aus der Lösung der freien Base in verdünnter Salzsäure mittels Natriumpikratlösung

aus und schiesst aus verdünntem Alkohol in Krystallen an, die unter vorangegangenem Sintern bei 156—157° zu einer etwas trüben Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}N_5SO_7$.

	Procente:	C 43.37,	H 5.06.
Gef.	»	» 43.71,	» 5.41.

Das Chloroplatinat $(C_9H_{18}N_2S)_2 . H_2PtCl_6$ fällt als braungelbes, krystallinisches, in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz aus, das bei 178° schwarz zu werden anfängt und bei 190—191° sich vollständig zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{38}N_4S_3PtCl_6$.

	Procente:	Pt 24.84.
Gef.	»	» 25.29.

Alle meine Versuche, den Brom-, wie auch den Oxy-Hexylthioharnstoff zu gewinnen, um daraus den einfacheren, am extranuclearen Stickstoff nicht substituirten Penthiazolinabkömmling zu bereiten, sind resultatlos verblieben.

239. Wilhelm Koenigs: Ueber Loiponsäure und Hexahydrocinchomeronsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juni.)

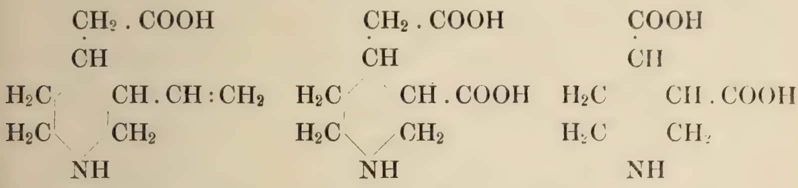
Die Loiponsäure, $C_7H_{11}NO_4$, bildet sich nach Skraup[1]) in geringer Menge bei Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure und Schwefelsäure. Als Hauptproducte treten dabei bekanntlich auf Cinchoninsäure, $C_9H_6N . COOH$ einerseits und Merochinen, $C_9H_{15}NO_2$, sowie Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}NO_4$, andererseits.

Die beiden letztgenannten Verbindungen und die Loiponsäure entstehen aus der sogenannten zweiten Hälfte des Cinchonins, d. h. dem Atomcomplex, der mit dem Chinolinrest (C_9H_6N), der ersten Hälfte im Cinchonin verbunden ist. Für die Beurtheilung der Constitution jener zweiten Hälfte der China-Alkaloïde ist daher die Aufklärung der Oxydationsproducte von grosser Wichtigkeit.

Merochinen, welches ich durch Hydrolyse von Cinchen dargestellt hatte, und welches demnach keine Cincholoiponsäure enthalten konnte, vermochte ich mittels eiskalter schwefelsaurer Chamäleonlösung zu oxydiren[2]) zu Ameisensäure und Cincholoiponsäure, von welcher

[1]) Wiener Monatshefte 17, 377. [2]) Diese Berichte 28, 3150.

letzteren 16 pCt. erhalten wurden. Aus der letzteren Verbindung erhielt Skraup durch vorsichtige Oxydation mit kalter Permanganatlösung sehr geringe Mengen von Loiponsäure. Hiernach würden also Merochinen, Cincholoiponsäure und Loiponsäure eine fortlaufende Reihe von Oxydationsstufen der zweiten Hälfte des Cinchonins darstellen. Die folgenden Formeln stehen mit den Beobachtungen von Skraup sowie von mir in bestem Einklang:

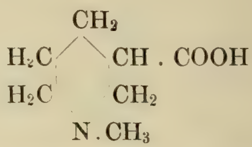


Merochinen Cincholoiponsäure Loiponsäure.

Das Vorhandensein der Carboxyle sowie der Imidogruppen in diesen Verbindungen kann durch die Darstellung von Aethern sowie durch Bildung und Eigenschaften der Nitrosamine und Acetylderivate als genügend bewiesen gelten. Unsicherer ist die Stellung des Carboxyls im Merochinen und in der Cincholoiponsäure. Wenn aber die letztere Säure mit kalter Permanganatlösung in der That Loiponsäure liefert, so ist damit die in der γ-Stellung angenommene Gruppe $CH_2 . CO_2H$ in ersterer Säure ausserordentlich wahrscheinlich geworden, da sonst doch eine Tricarbonsäure entstehen müsste. Die Annahme eines Pyridinrestes in den Oxydationsproducten der zweiten Hälfte der Chinaalkaloïde stützt sich auf die Bildung von 20 pCt. der theoretisch möglichen Menge von γ-Methyl-β-Aethylpyridin aus dem Merochinen beim Erhitzen[1]) mit salzsaurer Sublimatlösung auf 250° und ferner auf die Ueberführung der Cincholoiponsäure in γ-Methylpyridin mittels concentrirter Schwefelsäure bei 260—270° (Skraup, l.c.) Indessen konnte Skraup durch Destillation von Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}NO_4$, mit Kalk nur sehr geringe Mengen einer Base $C_7H_{15}N$ gewinnen, die ihrer empirischen Zusammensetzung zufolge wohl ein Homologes des Piperidins oder Pyrrolidins sein könnte, welche aber ein anormales Platindoppelsalz bildet. Die Hauptmasse der Substanz war tiefgreifend zersetzt unter Bildung von sehr viel Ammoniak. Ausserdem liess sich in etwas beträchtlicherer Menge eine Base der Pyrrolreihe isoliren, welche die Zusammensetzung eines Tetramethylpyrrols besass. Da nun die Bildung von γ-Methylpyridin und γ-Methyl-β-Aethylpyridin aus Cincholoiponsäure resp. Merochinen nicht gerade quantitativ verläuft und da ferner mehrfach Uebergänge von Basen der Pyrrolidin- und Piperidin-Reihe in einander constatirt

[1]) Koenigs, diese Berichte 27, 1501.

sind, so meint Skraup, die Möglichkeit, dass jene Oxydationsproducte einen Pyrrolidin-, nicht aber einen Pyridin-Ring enthalten, sei nicht ausgeschlossen. In diesem Punkte muss ich allerdings der Ansicht von Skraup beipflichten. Weniger Gewicht kann ich aber seinem Versuch über die Destillation der Cincholoiponsäure mit Kalk beimessen. Konnte doch auch Jahns[1]) bei einem unzweifelhaften, synthetisch darstellbaren *N*-Methylpiperidinderivat, dem Dihydroarecaïdin,



durch Destillation mit Barythydrat keine Pyridinbase erhalten, sondern lediglich Methylamin. Ferner haben L. Hoffmann und ich früher[2]) beobachtet, dass Piperidin bei schwacher Rothgluth reichlich Pyrrol bildet.

Immerhin scheint aber auch mir die Annahme eines Piperidinrings in den Oxydationsproducten der zweiten Hälfte der Chinaalkaloïde noch weiterer Argumente zu bedürfen. Am leichtesten müsste sich der Beweis für die Loiponsäure führen lassen, falls obige Formeln richtig sind, da hier die zu Grunde liegende nichthydrirte Säure, die Cinchomeronsäure, ja bekannt ist. Die Loiponsäure müsste demnach eine Hexahydrocinchomeronsäure sein. In der That lässt sich nun, wie ich in Folgendem zeigen werde, die Loiponsäure durch Erhitzen mit Kali und wenig Wasser überführen in eine synthetisch darstellbare Hexahydrocinchomeronsäure.

Wie schon früher[3]) berichtet, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Fritz Wolff den Monoäthylester der Cinchomeronsäure mittels Natrium und kochendem Alkohol reducirt zu einer Hexahydrocinchomeronsäure, die in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit der Loiponsäure zeigt, von derselben aber abweicht, namentlich im Schmelzpunkt des salzsauren Salzes. Von Herrn Karl Bernhart auf das Thatkräftigste und Dankenswertheste unterstützt, habe ich jetzt etwas grössere Mengen Hexahydrocinchomeronsäure dargestellt.

Zur Gewinnung der Cinchomeronsäure gingen wir vom Chinin aus, welches ja nach Weidel und Schmidt[4]) bei mehrtägigem

[1]) Archiv der Pharmacie **229**, 669.

[2]) Diese Berichte **16**, 739.

[3]) Diese Berichte **29**, 2187.

[4]) Diese Berichte **12**, 1146. Vergl. auch Strache, Wiener Monatshefte **10**, 646.

Kochen mit Salpetersäure reichliche Mengen jener Säure liefert. Da wir beobachteten, dass das entmethylirte Chinin oder Apochinin bedeutend leichter oxydirt wird, so stellten wir zunächst durch zwölfstündiges Kochen von salzsaurem Chinin mit sechs Theilen concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) und nachheriges Fällen mit Ammoniak Apochinin her, welches zum Theil Bromwasserstoff addirt hatte. Dieses rohe Apochinin wurde dann 3—4 Tage mit 25 Theilen roher Salpetersäure gekocht und die nach dem Abdestilliren resp. Abdampfen der Salpetersäure zurückbleibende Cinchomeronsäure durch Ausziehen mit wenig kaltem Alkohol von einer Beimengung befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die Reduction wurde in der von Wolff und mir beschriebenen Weise vorgenommen und ergab ca. 68 pCt. reiner salzsaurer Hexahydrocinchomeronsäure vom Schmp. 237—238°. Eine Spaltung der synthetischen Säure in ihre Componenten wollte uns bisher nicht gelingen. Es scheint zwar ein in Wasser schwerer lösliches krystallisirendes Nitrosamin beim Nitrosiren neben der Hauptmenge der in Wasser leicht löslichen Nitrosoverbindung zu entstehen, indessen liess sich eine Trennung auf diesem Wege bei Mengen von einigen Grammen nicht bewerkstelligen.

Wir versuchten nun durch Erhitzen mit Alkali unsere Säure, die wahrscheinlich noch ein Gemenge von *cis*- und *trans*-Säure darstellt, überzuführen in inactive Loiponsäure, und erhitzten daher ein Gramm des salzsauren Salzes der synthetischen Säure mit acht Gramm gepulvertem Kali und eineinhalb Gramm Wasser im kupfernen Kölbchen mit aufgesetztem Luftkühlrohr 5—6 Stunden im Oelbad auf 190—200°. Dabei findet keinerlei Zersetzung statt. Die Schmelze löst sich fast farblos in Wasser, bis auf wenige Flocken. Die Hydrosäure wurde in das Nitrosamin übergeführt und dieses durch Salzsäure zerlegt. Das salzsaure Salz, bei 100° getrocknet, enthielt 16.85 pCt. Chlor. Ber. für $C_7H_{11}NO_4 . HCl$ 16.94 pCt.

Die mit Kali erhitzte Säure und deren Salze, die weiter unten beschrieben sind, weichen von der Loiponsäure Skraup's in den Schmelzpunkten noch stärker ab, als das direct erhaltene Reductionsproduct der Cinchomeronsäure. Es schien mir nun sehr wohl denkbar, dass die Loiponsäure die weniger stabile Form der Hexahydrocinchomeronsäure sei und dass dieselbe sich durch Erhitzen mit Alkali ebenfalls in die höher schmelzende, von uns dargestellte Säure umlagern werde. In dieser Erwartung sah ich mich nicht getäuscht.

Die Loiponsäure gewannen wir nach der Vorschrift von Skraup aus einer grösseren Menge syrupöser Oxydationsproducte des Cinchonins, für welche ich der Direction der Farbwerke Höchst zu grösstem Dank verpflichtet bin. Die Säure schmolz übereinstimmend mit einer

Probe, welche ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Professors Skraup verdanke. Beiläufig sei bemerkt, dass eine Lösung von 0.5 g salzsaurer Loiponsäure in 6 ccm Wasser im 1 Decimeterrohr eine Rechtsdrehung von ca. 1^0 zeigte. Die Säure giebt ein ziemlich schwer lösliches Nitrosamin, welches aus heissem Wasser in farblosen Nädelchen krystallisirt und bei $167-168^0$ schmilzt unter vorherigem Sintern und unter Zersetzung.

Die Umlagerung der Loiponsäure wurde genau in derselben Weise — durch Erhitzen mit Kali und wenig Wasser — vorgenommen, wie dies oben für die Hexahydrocinchomeronsäure angegeben ist. In vorzüglicher Ausbeute resultirte eine isomere inactive Säure, welche völlig übereinstimmte mit der umgelagerten Hexahydrocinchomeronsäure.

Beide Säuren krystallisiren aus Wasser, in welchem sie in der Kälte ziemlich schwer löslich sind, und schmelzen nahezu gleichzeitig unter Zersetzung bei $268-270^0$, bei raschem Erhitzen gegen 275^0.

Die salzsauren Salze sind leicht löslich, krystallisiren aus Wasser und schmelzen fast gleichzeitig bei $240-242^0$ unter Zersetzung, die krystallisirten, sehr leicht löslichen bromwassersauren Salze unscharf, aber gleichzeitig bei $220-222^0$, die Hydrochloraurate krystallisiren aus nicht zu verdünnten Lösungen und schmelzen fast gleichzeitig bei 205^0 unter Zersetzung.

Mit Sicherheit ergiebt sich die Identität der beiden Säuren aus dem krystallographischen Vergleich ihrer salzsauren Salze, welchen ich der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Muthmann verdanke:

Salzsaures Salz der umgelagerten Loiponsäure vom Schmp. 240^0.

»Die Substanz krystallisirt im monosymmetrischen Systeme in klaren, farblosen, schön durchsichtigen Täfelchen, welche als Hauptfläche immer die Symmetrieebene $\{010\}$ zeigen. $\{100\}$ ist ziemlich breit entwickelt, zeigt aber meist Streifungen, welche die Messung erschweren; ganz schmal tritt hier und da das Prisma $\{110\}$ auf. Als Endflächen zeigten alle mir übergebenen Krystalle nur das Klinodoma {[illegible]1}.

Es wurden drei Exemplare durchgemessen; als Mittel der bis zu 15' schwankenden Werthe wurde für die Hauptwinkel gefunden:

$$(010):(110) = 56^0\,33'$$
$$(010):(011) = 61^0\,46'$$
$$(100):(111) = 79^0\,28'$$

Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene; durch (100) sieht man im Polarisationsapparat am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Axe austreten. Doppelbrechung stark.

Auf der Symmetrieebene bildet die Auslöschungsrichtung mit Kante (010) : (100) einen Winkel von 28°.

Die mit den oben beschriebenen zu vergleichenden Krystalle sind zweifellos mit denselben identisch. Dies wurde bewiesen:

1. Durch die Auslöschungsrichtung auf (010), welche ebenfalls zu 28° bestimmt wurde;

2. durch die übereinstimmende Lage der optischen Axenebene und der durch (100) am Rande des Gesichtsfeldes austretenden Axe und

3. durch eine Messung:

	Product II	Product I
(010) : (110)	56° 43′	56° 33′
(010) : (011)	61° 50′	61° 46′

Zu bemerken ist, dass im Habitus die Krystalle II sich von denen I etwas verschieden verhalten; das Orthopinakoïd herrscht vor, die Prismen sind breiter entwickelt, und als Endfläche wurde ausser (011) noch eine Hemipyramide beobachtet.«

Das salzsaure Salz der umgelagerten Cincholoiponsäure enthielt nach dem Trocknen bei 100° 17.08 pCt. Cl, ber. für $C_7H_{11}NO_4 . HCl$ 16.94 pCt. Cl; das Golddoppelsalz, bei 100° getrocknet, hinterliess beim Glühen:

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NO_4 . HAuCl_4$,

	Procente:	Au	38.40.
Gef.	»	»	38.59.

Die freie Säure, bei 100—110° getrocknet, enthielt der Verbrennung zufolge 49.01 pCt. C und 6.67 pCt. H, während sich für $C_7H_{11}NO_4$ berechnen: 48.56 pCt. C und 6.67 pCt. H.

0.5 g salzsaure umgelagerte Loiponsäure in 6 ccm Wasser gelöst, liess im 1 dm-Rohr keine Drehung erkennen.

Das von Herrn Wolff und mir erhaltene directe Reductionsproduct der Cinchomeronsäure scheint hauptsächlich die höher schmelzende Hexahydrosäure neben wenig inactiver Loiponsäure zu enthalten. Eine relativ grössere Menge von letzterer liesse sich vielleicht erzielen, wenn man die Reduction des Cinchomeronsäureäthers bei etwas niedrigerer Temperatur, also unter Anwendung grösserer Mengen von Alkohol oder aber von Methylalkohol vornähme.

In der Loiponsäure darf man jetzt also sicher einen Piperidinrest annehmen. Für die Cincholoiponsäure, das Merochinen und dann wohl auch für die zweite Hälfte der Chinaalkaloïde würde dieselbe Annahme zutreffen, wenn die Oxydation der Cincholoiponsäure zu Loiponsäure in einwandfreier Weise festgestellt wäre. Nun war aber die Menge Loiponsäure, welche Skraup (l. c. pg. 376) aus 10 g salzsaurer Cincholoiponsäure gewinnen konnte, so gering, dass dieselbe

wohl zur Schmelzpunktsbestimmung der Säure und ihres Hydrochloraurats, nicht aber zu einer Analyse ausreichte. Die Möglichkeit scheint mir daher nicht ausgeschlossen, dass diese geringe Menge schon vor der Oxydation der Cincholoiponsäure beigemengt war. Auch die geringe Ausbeute an Loiponsäure aus Cinchonin, die nicht einmal 1 pCt. betrug, muss zur Vorsicht mahnen. Es wäre ja doch denkbar, dass diese Säure, ähnlich wie das Cincholoipon, ihre Entstehung garnicht dem Cinchonin, sondern einem begleitenden Alkaloïd — etwa dem Cinchotin (Hydrocinchonin) — verdankte, welchem man gewöhnlich ohne zwingenden Grund eine ähnliche Constitution zuschreibt wie dem Cinchonin.

Versuche, die Cincholoiponsäure durch α-Bromirung und vorsichtiges Schmelzen mit Kali in die hochschmelzende Hexahydrocinchomeronsäure überzuführen, etwa in ähnlicher Weise, wie v. Baeyer[1]) die Dimethyltricarballylsäure in as. Dimethylbernsteinsäure übergeführt hat — derartige Versuche hatten leider nicht den gewünschten Erfolg. —

Dagegen scheint Herr Dr. E. Besthorn jetzt einen gangbaren Weg gefunden zu haben, um zu der γ-Homocinchomeronsäure

$$C_5H_3N<^{CH_2 . COOH(\gamma)}_{COOH(\beta)}$$ zu gelangen.

Durch Reduction derselben müsste man zu einer mit der Cincholoiponsäure stereoisomeren Säure gelangen. Auf diesem Wege werden sich hoffentlich die letzten Zweifel über die Constitution der Cincholoiponsäure beseitigen lassen.

---

240. Wilhelm Koenigs: Ueber einige Derivate des Merochinens und der Cincholoiponsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juni.)

Im Folgenden erlaube ich mir kurz zu berichten über einige neue Abkömmlinge des Merochinens und seines Oxydationsproductes, der Cincholoiponsäure. Eine ausführlichere zusammenfassende Mittheilung über das Merochinen und seine Derivate möchte ich verschieben, bis das Studium dieser Substanzen zu einem befriedigenderen Abschluss geführt hat.

Ebenso wie die Loiponsäure lässt sich auch die rechtsdrehende Cincholoiponsäure von Skraup durch fünf- bis sechs-stündiges Erhitzen

---

[1]) Diese Berichte 29, 2794.

mit acht Theilen Kali und eineinhalb Theilen Wasser umlagern in eine isomere Säure $C_8H_{11}NO_4$. Dieselbe ist aber noch optisch activ und zwar linksdrehend. 1 g der salzsauren, umgelagerten Cincholoiponsäure, in 6 ccm Wasser gelöst, drehte im 1 dcm-Rohr 3°, 5' bis 4° nach links. — Das salzsaure Salz dieser Säure krystallisirte aus verdünnter Salzsäure, schmolz unscharf bei 197° und enthielt die berechnete Menge Chlor. Die freie Säure krystallisirt sehr schön aus concentrirter wässriger Lösung und scheint Krystallwasser zu enthalten. Aus verdünntem Weingeist scheint die Säure wasserfrei zu krystallisiren und schmilzt dann bei ca. 246° unter Zersetzung. Ihr Nitrosamin krystallisirt gut aus heissem Wasser und schmilzt bei 173—175° unter Zersetzung.

N-Aethylcincholoiponsäure,

$$C_{10}H_{17}NO_4 = C_6H_{10}<^{(COOH)_2}_{N\,.\,C_2H_5}.$$

Dieselbe wurde dargestellt durch Behandlung des Cincholoiponsäurediäthylesters von Skraup[1]) mit Jodäthyl und darauffolgendes Verseifen des *N*-Aethylesters mittels verdünnter Salzsäure. Das salzsaure Salz des Esters sowie der Säure krystallisiren gut, ebenso die freie Säure, welche bei 214—215° unter Zersetzung schmilzt.

Die salzsaure Cincholoiponsäure bildet nach Skraup[2]) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein am Stickstoff acetylirtes Anhydrid:



Man sollte hiernach erwarten, dass die *N*-Aethylchincholoiponsäure unter denselben Bedingungen einfach in ihr Anhydrid übergeht. Man erhält nun beim Kochen mit Essigsäureanhydrid zwei isomere, schön krystallisirte Verbindungen, welche die Zusammensetzung des erwarteten Anhydrids, $C_{10}H_{15}NO_3$, zeigen, deren Verhalten aber unvereinbar ist mit der Auffassung des Anhydrids der *N*-Aethylcincholoiponsäure. Die beiden Verbindungen will ich ihrer Bildung und Zusammensetzung wegen als Anhydro-*N*-Aethylcincholoiponsäuren bezeichnen; die in der Hauptmenge gebildete, bei 194° schmelzende Verbindung möge α-, das niedriger — bei 105° — schmelzende Isomere β-Anhydrosäure heissen.

Beide Verbindungen drehen in methylalkoholischer Lösung nach links, die α-Verbindung stärker, als die β-, während *N*-Aethylcincholoiponsäure und Cincholoiponsäure rechtsdrehend sind. Beide Anhydrosäuren krystallisiren aus Wasser und reagiren sauer. Mit Wasser und Silbercarbonat bis zur neutralen Reaction gelinde erwärmt, bilden sie gut krystallisirende Salze von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}AgNO_3$,

[1]) Skraup, Wiener Monatshefte **15**, 176.

[2]) Wiener Monatshefte **17**, 372.

aus welchen sich durch Zersetzen mittels Schwefelwasserstoffs und Eindampfen die ursprünglichen Anhydrosäuren, $C_{10}H_{15}NO_3$, wieder gewinnen lassen. Sie besitzen also den Charakter einbasischer Säuren. Im Gegensatz zur Cincholoiponsäure und *N*-Aethylcincholoiponsäure entfärben sie kalte schwefelsaure Permanganatlösung momentan. Etwas eingehender, wenn auch noch nicht genügend untersucht ist bisher die α-Anhydro-*N*-Aethylcincholoiponsäure.

Dieselbe bildet sich auch in geringer Menge, wenn man *N*-Aethylcincholoiponsäure im Wasserstoffstrom mit 5 Theilen Glycerin auf 300° erhitzt.

Die α-Anhydrosäure reagirt nicht mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung. Bei sechsstündigem Kochen mit überschüssigem Barytwasser und nachherigem Ausfällen des Barytüberschusses durch Kohlensäure liefert sie ein amorphes Salz: $(C_{10}H_{16}NO_4)_2Ba$. Zersetzt man dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure, so resultirt eine mit der *N*-Aethylcincholoiponsäure isomere krystallisirte Säure $C_{10}H_{17}NO_4$ vom Schmelzpunkt 228° (unter Zersetzung), deren salzsaures Salz gegen 180° schmilzt. Diese Säure ist ziemlich beständig gegen kalte schwefelsaure Chamäleonlösung. Von der *N*-Aethylcincholoiponsäure unterscheidet sie sich ausser durch den um 13—14° höher liegenden Schmelzpunkt namentlich dadurch, dass sie ungefähr ebenso weit nach links dreht, als jene nach rechts. Sie soll daher vorläufig als *l*-*N*-Aethylcincholoiponsäure bezeichnet werden. Durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie zum grössten Theil wieder in die α-Anhydro-*N*-Aethylcincholoiponsäure vom Schmelzpunkt 194° übergeführt; in der Mutterlauge scheint dann wieder etwas der isomeren β-Säure vorhanden zu sein.

Es sei noch bemerkt, dass die rechtsdrehende *N*-Aethylcincholoiponsäure, ebenso mit überschüssigem Barytwasser gekocht, unverändert aus dem Barytsalz wieder gewonnen werden konnte.

Bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali und Wasser zerfällt die α-Anhydrosäure ohne Verkohlung hauptsächlich in Essigsäure und in Aethylamin (neben etwas Ammoniak).

Das Silbersalz der α-Anhydrosäure spaltete, im Wasserstoffstrom erhitzt, bei 200—205° zwar Kohlensäure ab, indessen liess sich ausser unveränderter α-Anhydrosäure und sehr wenig β-Säure nichts Krystallisirtes aus dem Rückstand isoliren.

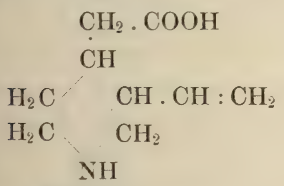
Die α-Säure scheint rauchende Brom- und Jodwasserstoffsäure zu addiren. Die Oxydations- und Reductions-Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Derivate des Merochinens.

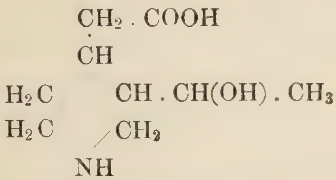
In der Hoffnung, die Oxydation des Merochinens zur Carbonsäure einer nicht hydrirten Pyridinbase bewirken zu können, erhitzte

ich dasselbe mit 5 Theilen 80-procentiger wässriger Arsensäurelösung zwei bis drei Stunden im Oelbad auf 180—190°. Es war nur wenig arsenige Säure entstanden, die Arsensäure hatte also kaum oxydirend gewirkt. Es hatte sich dabei eine Verbindung gebildet, deren krystallisirtes salzsaures Salz und Platindoppelsalz isomer sind mit den entsprechenden Merochinensalzen. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes erwies sich als optisch inactiv, während die entsprechende Merochinenlösung rechtsdrehend ist. Die aus dem salzsauren Salze vom Schmelzpunkte 254—255° mittels Silbercarbonat dargestellte freie Verbindung krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung und besitzt die Zusammensetzung $C_9H_{17}NO_3$ + 2aq. Die beiden Moleküle Krystallwasser entweichen bei 100°, und die so getrocknete Verbindung schmilzt bei ca. 220°. Die wässrige Lösung reagirt nicht sauer, sondern sehr schwach basisch. Zum Unterschiede von Merochinen ist die Verbindung $C_9H_{17}NO_3$ in kalter verdünnter, schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat längere Zeit beständig. Alkalische Lösungen von Jod oder Brom scheiden reichlich Jodoform, resp. Tetrabromkohlenstoff ab. Indessen scheint die Reaction nicht glatt zu verlaufen und gelang es bisher nicht, gut krystallisirte Producte — etwa inactive Cincholoiponsäure — zu fassen.

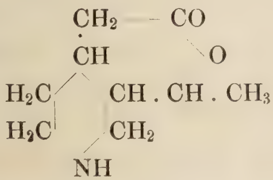
Die Verbindung $C_9H_{17}NO_3$ enthält 1 Molekül Wasser mehr, als Merochinen und da sie keine Doppelbindung mehr enthält, mit Säuren unter Abspaltung von Wasser Salze bildet, die mit denen des Merochinens isomer sind, so scheint sie eine Oxysäure zu sein, die leicht in ein Lacton übergeht. Vorläufig möchte ich die Verbindung $C_9H_{17}NO_3$ als Oxydihydromerochinen und die unter Abspaltung von Wasser entstehenden Salze als solche des Lactons des Oxydihydromerochinens bezeichnen. Mit aller Reserve seien die folgenden Formeln aufgestellt, die noch dringend weiterer experimenteller Prüfung bedürfen.



Merochinen.



Oxydihydromerochinen.



Lacton des Oxydihydromerochinens.

Das Verhalten der neuen Verbindung gegen alkalische Jod- und Brom-Lösung stimmt mit diesen Formeln gut überein. Das Hydratomerochinen löst sich in Alkohol beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure allmählich auf, rascher beim Erwärmen, unter Bildung des salzsauren Salzes eines chlorhaltigen Aethers, von dem indessen nichts Krystallisirtes zu erhalten war. Durch längeres Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Einschmelzrohr auf 100⁰ wird das Lacton verändert. Es konnte nur ein krystallisirtes Platinsalz gewonnen werden, dessen Analyse auf eine Base $C_9H_{17}NO_2$ (inactives Cincholoipon?) hinweist. Aber weder die Base selbst, noch ein einfacheres Salz derselben war in krystallisirtem Zustande zu gewinnen.

Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des salzsauren Lactomerochinens liess sich in geringer Menge ein isomeres Salz, $C_9H_{15}NO_2 . HCl$, gewinnen, welches, in wenig Methylalkohol gelöst, auf Zusatz von Aether krystallisirt und bei ca. 223—224⁰ schmilzt. Dasselbe bildet mit alkalischer Jodlösung ebenfalls etwas Jodoform. Die wässrige Lösung dieses Salzes dreht nach links. Die mit etwas überschüssigem Silbernitrat versetzte wässrige, filtrirte Lösung zeigte sich gegen saure Permanganatlösung ebenfalls ziemlich beständig.

Erhitzen von Merochinen mit concentrirter Arsensäurelösung auf höhere Temperatur führte lediglich zu unerquicklichen, humusartigen Producten. Es sei noch erwähnt, dass Piperidin mit concentrirter Arsensäurelösung auf 300—310⁰ erhitzt, neben viel Humussubstanzen, auch reichlich Pyridin bildet.

N-Aethylmerochinenderivate.

Merochinenäthylester geht bei 715 mm Druck unter theilweiser Zersetzung bei 254—255⁰ als farbloses Oel über. Der Destillationsrückstand, etwa 1 g aus 3 g Aether, erstarrte beim Erkalten zu einer gelatinösen dunklen Masse, die sich in verdünnter Salzsäure nur mehr zum geringsten Theile löst.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Merochinenäthylester entsteht der *N*-Aethylmerochinenester, dessen halogenwasserstoffsaure Salze gut krystallisiren. Durch mehrstündiges Erwärmen mit verdünnter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure gewinnt man die in Wasser leicht löslichen krystallisirten Salze des *N*-Aethylmerochinens:

$C_{11}H_{19}NO_2 . HCl$: Schmp. 165⁰,
und $C_{11}H_{19}NO_2 . HBr$: » ca. 215⁰.

Das freie *N*-Aethylmerochinen konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Bromwasserstoffsaurer *N*-Aethylmerochinenäthylester, $C_{13}H_{23}NO_2 . HBr$, in Chloroform bromirt, giebt das aus Alkohol krystallisirende,

farblose Salz eines Dibromids, $C_{13}H_{23}Br_2NO_2 . HBr$ (Schmp. ca. 182°), indem sich offenbar zwei Atome Brom an die Doppelbindung der in β-Stellung befindlichen Vinylgruppe addiren. Kocht man dieses Salz 15 Stunden mit sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure, so krystallisirt aus der stark eingeengten wässrigen Lösung ein Salz:

$$C_{11}H_{18}BrNO_2 . HBr$$

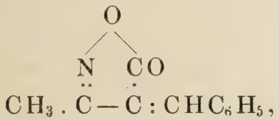
in farblosen Nadeln vom Schmp. 218—220°.

Auch bei den vorstehend skizzirten Versuchen hatte ich mich wiederum der trefflichen Hülfe des Hrn. Karl Bernhart zu erfreuen.

241. Robert Schiff und M. Betti: Condensationsproducte des Methylisoxazolons mit Aldehyden und Aceton.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In einer vorläufigen Mittheilung [1]) zeigte der Eine von uns, dass sich das Oxim des Acetessigesters durch concentrirte Salzsäure leicht mit Benzaldehyd condensiren lässt, wobei gelbliche, bei 141° unter Zersetzung schmelzende Krystalle des Benzylidenmethylisoxazolons,



entstehen.

Zur Darstellung dieser und ähnlicher, von aromatischen Aldehyden sich ableitender Verbindungen ist es unnöthig, erst in der s. Z. beschriebenen Weise das Oxim des Acetessigesters zu isoliren. Nach folgendem einfachen Verfahren erhält man geradezu quantitative Ausbeuten der gewünschten Condensationsproducte.

Man vermischt molekulare Mengen von concentrirter wässriger Hydroxylaminchlorhydratlösung, Acetessigester und Anilin; dem unter Selbsterwärmung alsbald homogen und klar gewordenen Gemenge setzt man ein Molekulargewicht eines aromatischen Aldehyds und hierauf ein dem Gesammtvolum gleiches Volum verdünnter Salzsäure von ca. 20 pCt. zu. Erwärmt man nun kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, welche das gesuchte Aldehydomethylisoxazolon darstellt. Das Benzylidenmethylisoxazolon hat scharf ausgeprägte Säureeigenschaften, ist aber gegen alkalische Lösungen sehr unbeständig. In der angeführten vorläufigen Mittheilung schrieb der Eine von uns: »Schon beim Aufkochen der

[1]) Diese Berichte 28, 2733.

ammoniakalischen Lösung nimmt man den Geruch von Benzaldehyd wahr. fährt man mit dem Kochen fort, so geht in wenigen Minuten die ganze Menge des in die Substanz eingetretenen Benzaldehyds mit den Wasserdämpfen über«.

Kurz darauf beschrieben E. Knoevenagel und W. Renner[1]) ebenfalls das auf etwas anderem Wege erhaltene Benzylidenmethylisoxazolon, von welchem sie bemerken:

»Alkalien lösen den Körper und zersetzen ihn beim Erwärmen vollständig«.

Nun sind aber unsere beiderseitigen Bemerkungen ungenau. Die Zersetzung unter Aldehydabspaltung hat eine Grenze, welche erreicht ist, wenn etwa die Hälfte der Totalmenge des Benzaldehyds eliminirt ist.

Man löst das Benzylidenmethylisoxazolon in ca. 3 Aequivalenten verdünnter, etwa 4-procentiger, titrirter Natronlauge und kocht lange auf freiem Feuer. Die Flüssigkeit trübt sich, wird gelb, giebt viel Benzaldehyd ab und wird hierauf wieder klar. Ist der Aldehydgeruch verschwunden, so kühlt man ab und setzt eine der angewandten Natronlauge genau entsprechende Menge titrirter Salzsäure zu.

Nach einiger Zeit bildet sich ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag, welcher aus kaltem Weingeist durch Ausspritzen mit kleinen Wassermengen umkrystallisirt wird. Die Substanz behält stets einen Stich in's Gelbliche bei, sie ist in heissem Wasser ziemlich löslich, fast unlöslich in Aether und in Benzol. Sie schmilzt bei 145° und entspricht der Formel $C_{15}H_{14}N_2O_4$.

Analyse:	Ber. Procente:	C 62.93,		H 4.89.
	Gef. »	» 62.92, 62.97,	»	5.16, 5.24.

Sie ist ohne Zweifel aus der ursprünglichen Verbindung nach folgender Gleichung entstanden:

$$2\ C_{11}H_9NO_2 + H_2O = C_6H_5COH + C_{15}H_{14}N_2O_4.$$

Aus zwei Molekeln ist eine Molekel Benzaldehyd ausgetreten, sodass die Structur des neuen Körpers wahrscheinlich folgende sein wird:

```
         O                    O

     N      CO     C6H5     OC     N
     ..     .               .      ..
CH3 . C  —  CH  —  CH  —  HC  —  C . CH3.
```

Metanitrobenzylidenmethylisoxazolon.

Condensirt man Metanitrobenzaldehyd nach oben beschriebener Methode mit Acetessigesteroxim, so bildet sich eine gelbliche, in Wasser unlösliche, bei 148—149° schmelzende Substanz, welche aus Methylalkohol am besten umzukrystallisiren ist.

[1]) Diese Berichte 28, 2994.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad O \\ \quad\quad / \\ \quad N \quad CO \\ CH_3 . \ddot{C} - \dot{C} : CH . C_6H_4 . NO_2. \end{array}$$

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8N_2O_4$.

	Procente:	C 56.90,	H 3.44.
Gef.	»	» 57.55,	» 3.72.

Zimmtaldehyd-Methylisoxazolon.

Dieses Condensationsproduct ist von intensiv gelber Farbe, es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich, unlöslich in Aether.

Aus sehr viel kochendem Weingeist umkrystallisirt, bildet es goldglänzende Nadeln, welche bei 175—176° schmelzen.

Die Verbindung ist in kalten Laugen kaum löslich, beim Kochen damit liefert sie eine farblose Flüssigkeit, während starker Aldehydgeruch auftritt. Giebt man Salzsäure im Ueberschusse zu, so kehrt augenblicklich die intensive gelbe Farbe zurück, während sich das hydrolysirt gewesene Product unverändert abscheidet.

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad O \\ \quad\quad / \\ \quad N \quad CO \\ CH_3 . \ddot{C} - \dot{C} : CH . CH : CH . C_6H_5. \end{array}$$

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$.

	Procente:	C 73.23,	H 5.16.
Gef.	»	» 73.47,	» 5.57.

Piperonal-Methylisoxazolon.

Diese schöne goldgelbe Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, nur aus viel kochendem Amylalkohol konnten wir eine für die Analyse genügende kleine Menge erhalten.

Mit dieser Verbindung lässt sich die hydrolytische Spaltung, welche die Körper dieser Gruppe in alkalischer Lösung erleiden, sehr schön beobachten. Löst man das tiefgelbe Piperonal-Methylisoxazolon in warmer verdünnter Natronlauge, so erhält man eine farblose, stark nach Piperonal riechende Lösung, welche beim Abkühlen zu einem Magma von farblosen Krystallen freien Piperonals erstarrt. Fügt man dem Gemisch Salzsäure zu, so tritt die intensiv gelbe Farbe wieder auf, die Aldehydkrystalle verschwinden und verwandeln sich in eine krystallinische Masse des ursprünglichen Condensationsproducts, welches bei 220° schmilzt und folgende Zusammensetzung zeigt.

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad O \\ \quad\quad / \\ \quad N \quad CO \\ CH_3 . \ddot{C} - \dot{C} : CH . C_6H_3 : O_2CH_2. \end{array}$$

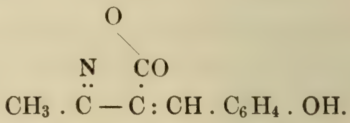
Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_4$.

Procente: C 62.33, H 3.90.

Gef. » » 62.50, » 4.38.

Salicyliden-Methylisoxazolon.

Dieser Körper stellt sich den schon erwähnten analogen Verbindungen durchaus an die Seite. Er ist von orangegelber Farbe, färbt sich, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, roth. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 174—175°.



Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_3$.

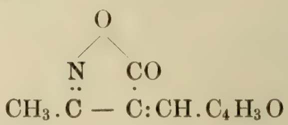
Procente: C 65.02, H 4.43.

Gef. » » 65.03, » 4.54.

Furfural-Methylisoxazolon.

Da Furfurol durch Salzsäure verändert wird, so haben wir in diesem Falle mit ziemlich gutem Erfolge Eisessig als Condensationsmittel angewandt. Eine theilweise Zersetzung und Grünfärbung ist freilich während des Erhitzens des Reactionsgemisches auf dem Wasserbade nicht zu vermeiden.

Die grünlich-gelbe durch Wasser gefällte Substanz ist nicht leicht zu reinigen und behält fast stets einen grünlichen Anflug bei. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln leicht und zwar unter geringer Zersetzung löslich. Die Lösung in warmem Wasser ist gelb, in Alkohol roth mit grünen Reflexen, in Aether fluorescirt sie roth und grün. Schmelzpunkt 112—113°.



Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_3$.

Procente: C 61.00, H 3.95.

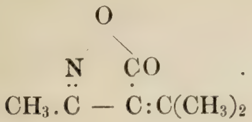
Gef. » » 60.67, » 4.61.

Mit Aceton erzielten wir bessere Resultate.

i-Propylidenmethylisoxazolon.

Ein Gemisch von Acetessigesteroxim, Aceton und concentrirter Salzsäure erstarrt innerhalb 24 Stunden zu einer weissen Krystallmasse. Das Product krystallisirt aus heissem Spiritus in langen seidenartigen Nadeln, welche bei 120—121° ohne Zersetzung schmelzen und

dem Lichte ausgesetzt langsam roth werden. Die Substanz entspricht der Formel



Analyse: Ber. für $C_7H_9NO_2$.

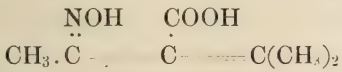
Procente: C 60.42, H 6.47.

Gef. » » 60.72, « 6.65.

Das *i*-Propylidenmethylisoxazolon giebt mit siedendem Wasser eine gelbe Lösung. Fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn wird es von Alkoholen und Aceton leicht aufgenommen. Es hat Säureeigenschaften, aus der kalt bereiteten Lösung in Alkalilaugen wird es durch Säuren unverändert ausgefällt. In warmer alkalischer Lösung tritt Hydrolyse ein und wird Aceton abgespalten.

Das Studium des Natriumsalzes hat uns Gelegenheit zur Beobachtung gegeben, dass diese farblose Säure ein intensiv gelb gefärbtes Ion zu besitzen scheint.

Im festen Zustande ist der Isoazolonkern geschlossen, aber die freie Säure



existirt sicher, natürlich in theilweise dissociirtem Zustande, in der wässrigen Lösung, welche gelb gefärbt ist und stark saure Reaction zeigt.

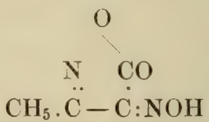
Lässt man langsam normal-Natronlauge zu einer gewogenen Menge rein weissen krystallisirten *i*-Propylidenmethylisoxazolons tropfen, so erhält man eine langsam stets gelber werdende Flüssigkeit. Nach Zusatz von genau einem Aequivalent Natron löst sich beim Umschütteln die Substanz vollkommen auf, während die intensive orangegelbe Färbung ein Maximum erreicht hat. Fährt man mit Zugeben der Lauge fort, so wird die Färbung immer blasser und wird zuletzt ganz farblos. Tropft man nun Normalsalzsäure zu, so beobachtet man genau dieselben Farbenwandlungen, indem man den umgekehrten Weg zurücklegt. In der verdünnten neutralen Lösung des Natriumsalzes ist Färbung und Dissociation im Maximum, auf Zusatz neuer Natrium- und Hydroxyl-Ionen wird letztere zurückgedrängt, bis sie fast Null und die Flüssigkeit farblos wird.

Die Salze dieser Verbindung oder vielmehr der ihr entsprechenden hydratisirten Säure werden erhalten durch Zusatz von Salzlösungen zur neutralen gelben Lösung des Natriumsalzes:

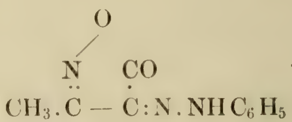
Chlorbaryum: weisser Niederschlag,
Kupferacetat: braune Färbung mit geringem Niederschlag,
Silbernitrat: gelbliche Fällung,
Sublimat: voluminöser weisser Niederschlag,
Bleiacetat: weisse Fällung,
Eisenchlorid: braune Färbung und Fällung.

Alle diese Salze sind unbeständig und schwer zu reinigen.

Lässt man salpetrige Säure (aus Nitrit und Salzsäure) auf die verdünnte Lösung des Natriumsalzes einwirken, so erhält man eine wohl krystallisirte, gelbe, bei 174^0 schmelzende Verbindung mit Säureeigenschaften. Dieselbe zersetzt sich so plötzlich beim Schmelzen, dass es nicht gelang, sie zu analysiren, nach Analogie des gleich zu erwähnenden Hydrazons ist es jedoch wahrscheinlich, dass es sich um ein unter Acetonaustritt enstandenes Methylisonitrosoisoxazolon handeln wird,



Einwirkung von Diazobenzol. Bei der Einwirkung von neutraler Diazobenzolchloridlösung auf das in viel Wasser gelöste neutrale Natriumsalz des *i*-Propylidenmethylisoxazolons tritt deutlicher Geruch nach Aceton auf, während sich ein rother krystallinischer Niederschlag langsam abscheidet. Die mehrmals aus Alkohol, Benzol oder Amylalkohol umkrystallisirte Verbindung bildet breite rothe Blätter, welche bei 192^0 sich zersetzen. Dieselbe wurde leicht als das Phenylhydrazon des Methylisoxazolons erkannt, welches zuerst von Knorr und Reuter[1]) und dann von dem Einen[2]) von uns beschrieben wurde.



Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_2$.
Procente: C 59.11, H 4.43.
Gef. » » 59.50, » 4.64.

Das Aceton ist also ausgeschieden und durch die Phenylhydrazongruppe ersetzt worden.

Acetessigesteroxim und Acetessigester.

Um die Einwirkung einer Ketonsäure auf die Isoxazolon-Gruppe zu erproben, liessen wir in Gegenwart von Salzsäure Acetessigester

[1]) Diese Berichte 27, 1174. [2]) Diese Berichte 28, 2732.

auf Acetessigesteroxim einwirken. Die Reaction vollzieht sich langsam unter stetiger, schwacher Gasentwickelung. Das gereinigte Reactionsproduct schmolz zuerst bei 102°, aber seine Aehnlichkeit mit der soeben beschriebenen Acetonylverbindung und seine Zusammensetzung (C 59.3 pCt., H 6.32 pCt.) waren verdächtig und wirklich gelang es uns, durch eine lange Reihe von Umlösungen den Schmelzpunkt bis auf 120° in die Höhe zu treiben. Auch die Analyse bestätigte alsdann, dass es sich um das beschriebene *i*-Propylidenmethylisoxazolon handelte, gebildet durch das aus dem Acetessigester unter Alkohol- und Kohlensäure-Abspaltung hervorgegangene Aceton.

O

N CO

$CH_3.C — C:C(CH_3)_2$

Analyse: Ber. für $C_7H_9NO_2$.

Procente: C 60.42, H 6.47.

Gef. » » 60.10, » 6.31.

Pisa, Mai 1897.

242. E. Szarvasy und C. Messinger: Ueber die Molekulargrösse der Arsenamphid-Verbindungen.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 2. Juni.)

Gelegentlich der Untersuchung der Eigenschaften der Arsenamphid-Verbindungen wurden gewisse Regelmässigkeiten beobachtet, welche zu weiterer Verfolgung anregten. Die Untersuchung betraf in erster Reihe das Verhalten dieser Verbindungen bei hoher Temperatur und ihre durch Dampfdichtebestimmungen erhaltenen Molekulargrössen. Die Dampfdichtebestimmungen wurden nach der Methode von V. Meyer[1]) ausgeführt, wobei dieselbe Methode befolgt wurde, welche der Eine von uns bereits mittheilte[2]). Die Temperatur wurde mittels Luftthermometer bestimmt, als Pyrometer diente die zur Dampfdichtebestimmung benutzte Porzellanbirne, welche mit einem Compensator versehen war. Bei einigen früheren Bestimmungen, bei welchen die Temperatur calorimetrisch bestimmt wurde, sind nur annähernde Temperaturen angegeben.

[1]) Diese Berichte **12**, 1112. [2]) Magy. Chem. F. II, 36.

Bislang sind folgende Verbindungen des Arsens mit den Elementen der Sauerstoffgruppe bekannt:

$As_2\ O_5$	$As_2\ S_5$	$As_2\ Se_5$	
$As_2\ O_3$	$As_2\ S_3$	$As_2\ Se_3$	$As_2\ Te_3$
	$As_2\ S_2$	$As_2\ Se_2$	$As_2\ Te_2$
	$As_4\ S_3$	$As_2\ Se$.	

Unter den Arsenoxyden zersetzt sich das Pentoxyd schon bei schwacher Rothgluth in Arsentrioxyd und Sauerstoff. Das Trioxyd ist hingegen bei hoher Temperatur äusserst beständig, sein Dampf enthält — nach Versuchen von Victor Meyer[1]) — noch bei 1560° Molekeln, welche der Formel As_4O_6 entsprechen.

Unter den Arsensulfiden zerfällt das Pentasulfid bei ca. 500° in As_2S_3 und S_2[2]); das Trisulfid destillirt bei 700° noch unzersetzt (Mitscherlich), ist jedoch bei 1000° bereits dissociirt. Das Arsendisulfid unterwarfen wir einer eingehenden Untersuchung, wobei folgende Daten erhalten wurden:

I.	Versuche:	T = 388°	noch nicht verdampft
II.	»	T = 450°	D_l = 19.16
III.	»	T = 503°	D_l = 18.5
IV.	»	T = 513°	D_l = 15.9
V.	»	T = 574°	D_l = 13.89
VI.	»	T = 575°	D_l = 13.8
VII.	»	T = 588°	D_l = 12.52
VIII.	»	ungef. 1000°	D_l = 7.51
IX.	»	» 1200°	D_l = 6.95

Die auf As_2S_2 berechnete Dampfdichte ist: $D_l = 7.403$. Diesen Werth erreicht der Dampf bei ca. 900° und behält ihn bis ungefähr 1100°; zwischen diesen Temperaturgrenzen sind also im Dampfe der Formel As_2S_2 entsprechende Molekeln enthalten; bei 1200° sind sie zum Theil dissociirt. Es scheint, dass der Dampf unter 600° complexe Molekeln enthält, welche bei ungefähr 550° der Formel As_4S_4 entsprechen, wie das durch Interpolation der bei 513° und 574° erhaltenen Daten zu berechnen ist. Die unter 513° erhaltenen Daten zeigen eine rapide Abnahme der Dampfdichte, der Dampf scheint noch zu nahe seiner Verdichtungstemperatur zu sein, huldigt also den Gasgesetzen noch nicht; doch kann dieses Verhalten auch durch Vorhandensein complexer Molekeln erklärt werden. Diese Frage könnte durch Ermittelung der specifischen Wärme, oder durch eine Raoult-Beckmann'sche Molekulargewichtsbestimmung entschieden werden, wenn ein entsprechendes Lösungsmittel des Realgars vorhanden wäre. Die Annahme solcher complexer Molekeln ist nicht

[1]) Diese Berichte 12, 1112. [2]) Gélis, Compt. rend. 76, 1205.

unbegründet, da die analog zusammengesetzte Verbindung des Schwefels mit Stickstoff nach neueren Untersuchungen ebenfalls aus complexen Molekeln besteht, welche der Formel N_4S_4 entsprechen.

Ausser den oben erwähnten Arsensulfiden ist noch eine schwefelärmere, gut charakterisirte Verbindung bekannt, welche nach der Formel As_4S_3[1]) zusammengesetzt ist. Auch diese Verbindung wurde auf ihre Beständigkeit geprüft, indem die Dampfdichte bestimmt wurde.

I. Versuche	T =	792°	D_l = 8.204
II.	»	ungef. 1000°	D_l = 6.588.

Die berechnete Dampfdichte ist $D_l = 13.69$. Die Dissociation beginnt also bereits unter 792°. Der bei 1000° erhaltene Werth ist annähernd die Hälfte der theoretischen. Die allein wahrscheinliche Combination ist, dass der Dampf aus $2\,As_2S_2$, As_4S_2 Molekeln besteht; nach dieser Combination berechnet sich die Dichte:

$$\frac{(7.403 \times 2) + 9.67 + 2.215}{4} = 6.67,$$

welche Zahl mit der gefundenen gut übereinstimmt.

Diese Versuchsreihe beweist, dass unter den Arsensulfiden bei hoher Temperatur der Realgar am beständigsten ist, da er einerseits bei 1000° normale Dichte zeigt, und andererseits, weil das As_4S_3 in Realgar, Arsen und Schwefel dissociirt. Analog verhalten sich die Selenide; dissociirt nämlich eine solche Verbindung, so ist in ihrem Dampfe immer der bei hoher Temperatur beständigere Körper enthalten.

Auch die Arsenselenide wurden eingehend untersucht; so wurden für As_2Se_5 folgende Werthe erhalten:

I. Versuch:	T = ungefähr	800°	D_l = 9.652
II.	» T = »	800°	D_l = 9.531.

Die berechnete Dampfdichte des Pentaselenides ist $D_l = 18.84$, welcher Werth nahezu doppelt so gross ist, als der thatsächlich gefundene; das Pentaselenid zerfällt also bei 800° in zwei Molekeln. Die allein wahrscheinliche Annahme ist die, dass im Dampfe As_2Se_3 und Se_2 enthalten sind. Die berechnete Dampfdichte eines solchen Gemisches ist $D_l = 9.424$, welcher Werth mit dem gefundenen gut übereinstimmt. Zwei Bestimmungen wurden bei ungefähr 900° ausgeführt:

I. $D_l = 7.52$. II. $D_l = 7.31$.

Diese Werthe stimmen auf ein Gemenge von $2\,As_2Se_2 + 3\,Se_2$ (D_l berechnet = 7.54). As_2Se_2 muss also bei 900° normale Dampf-

[1]) Mathem. u. Naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn **12**, 74.

dichte besitzen. Der Versuch bestätigte diese Annahme, indem für As_2Se_2 bei 900° $D_l = 10.54$, statt der berechneten $D_l = 10.65$ gefunden wurde.

Bei 1050—1100° wurden die Werthe: I. $D_l = 6.161$. II. $D_l = 6.27$ erhalten; dieselben machen nur mehr den dritten Theil der theoretischen Zahl aus. Das Pentaselenid zerfällt also bei dieser Temperatur in drei Molekeln. Zur Erklärung dieses Zerfalles sind folgende Annahmen möglich: entweder sind im Dampfe $As_4 + 5\,Se_2$ enthalten, oder aber $As_2Se + 2\,Se_2$. Inzwischen wurde letztere Combination bestätigt durch die Darstellung des damals noch unbekannten Arsenmonoselenides, und die mit dieser Verbindung selbst vorgenommenen Versuche bewiesen, dass sie bei 1050° noch beständig ist. Im Folgenden seien die Ergebnisse der Dampfdichtebestimmungen des As_2Se mitgetheilt:

I.	Versuch:	T = 617°	$D_l = 15.48$
II.	»	T = 783°	$D_l = 10.82$
III.	»	T = 909°	$D_l = 8.758$
IV.	»	T = 1002°	$D_l = 8.02$
V.	»	T = 1159°	$D_l = 7.55$

Wie aus diesen Daten zu ersehen ist, besitzt das Monoselenid zwischen 950 und 1050° normale Dampfdichte; unter dieser Temperatur bildet es complexe Molekeln, während es bei 1159° bereits dissociirt.

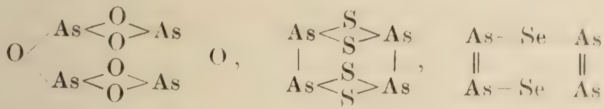
Fasst man nun die Resultate obiger Versuche zusammen, so ergeben sich folgende Regelmässigkeiten: Die Verbindungen des Arsens mit den Elementen der Sauerstoffgruppe sind bei hoher Temperatur um so beständiger, je kleiner die Zahl der mit dem Arsen verbundenen Atome ist[1]). In der Reihe As_4O_6, As_4S_4, As_4Se_2 ist die Sauerstoffverbindung bei hoher Temperatur die weitaus beständigste, die Selenverbindung hingegen die unbeständigste. Diese Thatsache hängt mit dem zunehmenden positiven Charakter dieser Elemente zusammen. Dies ist auch die Ursache, dass bei zunehmendem Atomgewichte die Zahl der mit derselben Menge Arsen verbundenen Elemente abnimmt, und auch der verschiedenen Bildungsumstände dieser Verbindungen: Arsen verbrennt an der Luft zu Trioxyd, das Disulfid entsteht leicht durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, das Monoselenid hingegen erst unter Druck.

Die Glieder dieser Reihe sind krystallinisch und bilden zwischen gewissen Temperaturgrenzen complexe Molekeln, deren Constitution,

---

[1]) Das As_4S_3 bildet eine Ausnahme, indem es weniger Schwefel enthält, als das beständigere Realgar.

— wenn wir für die arsenige Säure die Victor Meyer'sche Structur annehmen — durch folgende Formeln erklärbar ist:



In den bei hoher Temperatur beständigen Verbindungen sind fünfwerthiges Arsen, untereinander gebundene Sauerstoff-, Schwefel- und Selen-Atome unwahrscheinlich.

Aus diesen Constitutionsformeln ist auch gleichzeitig ersichtlich, dass diejenige Verbindung, welche untereinander doppelt gebundene Arsenatome enthält, die unbeständigere ist und gleichsam den Charakter einer ungesättigten Verbindung aufweist, indem sich zum Beispiel an das Arsenmonoselenid 1—2—4 Selen-Atome addiren — schmelzen — lassen, wobei sich die Arsenbindungen stufenweise lösen.

Berichtigung.

Jahrgang 29, S. 1825, Z. 7 von oben liess: »10« statt »20«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 14. Juni 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit der Trauerbotschaft, dass in der Nacht vom 10. zum 11. Juni das Ehrenmitglied der Gesellschaft

Carl Remigius Fresenius,

Professor und Geheimer Hofrath in Wiesbaden, sein arbeit- und erfolgreiches Leben plötzlich und ohne voraufgehende Erkrankung beendet hat.

Mit ihm ist einer der wenigen Männer geschieden, welche bei der heutigen Generation der Chemiker als die Vertreter einer früheren, ruhmvollen Epoche unserer Wissenschaft besondere Verehrung geniessen. Zählte er doch zu dem glänzenden Kreise von Chemikern, welcher sich in den vierziger Jahren um Justus Liebig in Giessen versammelt hatte und in den folgenden Jahrzehnten die Traditionen dieser Schule allenthalben in Deutschland und im Auslande zu Ehren brachte. Nächst dem Altmeister R. Bunsen ist Fresenius durch seine experimentellen Arbeiten und noch mehr durch seine schriftstellerische Thätigkeit während der letzten drei Jahrzehnte der vornehmste Vertreter der analytischen Chemie gewesen, und in der praktischen Verwerthung ihrer Methoden für die Bedürfnisse des täglichen Lebens, für die Zwecke von Handel, Gewerbe und Industrie gebührt ihm unstreitig der erste Rang.

Fresenius wurde am 28. December 1818 zu Frankfurt am Main als einziger Sohn des Advokaten Dr. Heinrich Samuel Fresenius geboren. Nachdem er das Bender'sche Institut zu Weinheim und dann das Gymnasium zu Frankfurt am Main besucht hatte, wandte er sich dem Apothekerberufe zu und trat zu dem Zwecke in die Brückenapotheke seiner Vaterstadt als Lehrling ein. Gleichzeitig besuchte er die Vorlesungen, welche Böttcher am Senckenbergischen Institut über Chemie hielt, und bezog im Jahre 1840 als Studirender der Pharmacie die Universität Bonn. Wer die Unterrichtsmittel kennt, welche der heutigen Chemie an den Hochschulen zur Verfügung stehen, wird nicht wenig über die Nachricht erstaunt sein, dass zur damaligen Zeit die zweitgrösste preussische Universität noch kein für den Unterricht bestimmtes Laboratorium besass. Der junge Student war des-

halb genöthigt, zur Erwerbung praktischer Kenntnisse in das kleine Privatlaboratorium des Apothekers Marquart einzutreten. Aber es ist nicht minder bezeichnend für die geistige Eigenart und das wissenschaftliche Streben des angehenden Apothekers, dass er hier alsbald aus eigener Initiative, zunächst nur zu seiner Belehrung, den ersten Entwurf seiner später so verbreiteten Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse verfasste und auf Anrathen von Marquart auch dem Drucke übergab. Der Anklang, den das kleine Werk alsbald fand, war für den Verfasser die beste Empfehlung, als er im folgenden Jahre ins Liebig'sche Laboratorium zu Giessen übersiedelte, wo er die Pharmacie mit der Chemie vertauschte und schon 1842 durch die zweite Auflage desselben Werkes die Doctorwürde erwarb. Unter dem Einfluss des grossen Lehrers, welcher dem jungen Studenten rasch sein Wohlwollen zuwandte und ihn zum Assistenten wählte, gelangte Fresenius zu dem Entschlusse, die wissenschaftliche Laufbahn einzuschlagen, und er habilitirte sich zu dem Zwecke in Giessen als Privatdocent. Während dieser Zeit schloss er innige, fürs Leben dauernde Freundschaft mit H. Will, A. W. Hofmann und manchen anderen Mitgliedern des Giessener Chemikerkreises.

Nach $4\frac{1}{2}$ jährigem Aufenthalt verliess er im September 1845 die freundliche Universitätsstadt an der Lahn und folgte einem Ruf der nassauischen Staatsregierung als Professor der Chemie, Physik und Technologie an das landwirthschaftliche Institut zu Hof Geisberg bei Wiesbaden. Die Einrichtungen dieser Anstalt waren indessen so dürftig, dass der junge Professor für die ersten Jahre seine experimentelle Thätigkeit auf die Vorbereitung von Vorlesungsversuchen beschränken musste und die ihm aufgedrungene Musse vorzugsweise zu literarischen Arbeiten benutzte.

Da aber der Mangel eines Laboratoriums für wissenschaftliche Untersuchungen und für den praktischen Unterricht der Studirenden immer fühlbarer wurde, und alle Bemühungen, die Mittel dazu von den Staatsbehörden zu erlangen, vergeblich waren, so entschloss sich Fresenius gegen Ende des Jahres 1847 zur Gründung eines Privatlaboratoriums und kaufte zu dem Zweck ein Haus in der Stadt Wiesbaden. In sturmbewegter Zeit, am 1. Mai des Jahres 1848, wurde hier das neue, mit einem kleinen Staatszuschuss bedachte Institut, an welchem Fresenius von jetzt an auch seine Vorlesungen für die landwirthschaftliche Schule zu Hof Geisberg abhalten konnte, eröffnet. Fünf Schüler hatten sich alsbald dort eingefunden, und als Assistent stand dem Professor kein Geringerer als Emil Erlenmeyer zur Seite. Schon im folgenden Jahre war die Zahl der Prakticanten und der Assistenten verdoppelt. Seitdem hat sich die Anstalt dauernd weiter entwickelt und trotz der Gründung zahlreicher Universitätslaboratorien ihre Bedeutung als besondere Pflegestätte der analytischen Chemie

behauptet. Bei Gelegenheit des 25-jährigen Jubiläums im Jahre 1873 ist ihre Geschichte ausführlich von dem Begründer selbst geschildert worden, und bis zum letzten Lebenstage hat derselbe die Oberleitung geführt. Seine Absicht, im Frühjahr 1898 davon zurückzutreten, sollte nicht mehr in Erfüllung gehen.

Neben der Lehrthätigkeit hat Fresenius es von Anfang an als seine Aufgabe betrachtet, in dem neuen Institut Analysen für die Zwecke des gewerblichen Lebens, der Heilkunde und der Staatsverwaltung auszuführen, und so entwickelte sich naturgemäss neben der Unterrichtsabtheilung eine praktische Untersuchungsanstalt, welche sich als eine der ersten ihrer Art bald einen Weltruf erwarb und heute in solcher Blüthe steht, dass in ihr nicht weniger als 24 Assistenten beschäftigt sind. Im Jahre 1869 kam auch noch eine besondere agriculturchemische Versuchsstation mit besonderer Rücksicht auf Weinbau und Weinuntersuchung hinzu, und im Jahre 1884 wurde dem Ganzen als zeitgemässe Erweiterung eine bacteriologische Abtheilung angegliedert.

In der heutigen Verfassung repräsentirt mithin die Schöpfung von Fresenius eine vollständige Fachschule und Untersuchungsanstalt für alle Zweige der praktischen chemischen Analyse.

Dass der Betrieb eines solchen Instituts die Hülfe zahlreicher Mitarbeiter verlangt, ist selbstverständlich, und es ist gewiss ein rühmliches Zeugniss für den praktischen Blick und das Organisationstalent des Begründers, dass er die hierfür geeigneten Männer, unter welchen die Herren Dr. C. D. Braun, Professor Dr. C. Neubauer, H. Weber, Prof. Dr. E. Borgmann, Prof. Hüppe, Dr. Frank, ferner seine Söhne, Professor H. und Dr. W. Fresenius, sowie sein Schwiegersohn Dr. E. Hintz zu nennen sind, trotz des privaten Charakters seines Laboratoriums stets zu finden wusste.

Die wissenschaftlichen Leistungen von Fresenius liegen fast alle auf dem Gebiete der chemischen Mineralanalyse. In erster Linie steht hier seine literarische Thätigkeit.

Allen Chemikern wohlbekannt ist seine »Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse«, welche 1841 zum ersten Mal erschien, 16 Auflagen erlebte und in die meisten Cultursprachen übersetzt wurde. Nicht minder verbreitet ist seine »Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse«, welche seit dem Jahre 1846 sechsmal erschien, allmählich zur Grösse eines stattlichen Handbuchs anwuchs und als Sammelwerk nur mit dem Buche gleichen Inhaltes von Heinr. Rose verglichen werden kann. Mit der Bearbeitung der 7. Auflage war der Verfasser beschäftigt, als der Tod ihn ereilte. Im Jahre 1847 erschien sein »Lehrbuch der Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten«, welches damals gleichfalls viele Anerkennung fand.

Ebenso grosse Verdienste hat Fresenius sich um die periodische Literatur durch die Gründung der Zeitschrift für analytische Chemie im Jahre 1862 erworben. Die jetzt vorliegenden 35 Jahrgänge dieses weitverbreiteten Journals enthalten in Originalabhandlungen und in zahllosen Referaten einen vollständigen Ueberblick über die Fortschritte der gesammten chemischen Analyse. Der Redaction dieser Zeitschrift hat der Gründer, später mit Unterstützung seiner beiden Söhne und seines Schwiegersohnes, bis zum letzten Lebenstage mit besonderem Interesse einen erheblichen Theil seiner Arbeitskraft gewidmet.

Hand in Hand mit der literarischen Thätigkeit ging bei Fresenius die experimentelle Arbeit. Die Früchte derselben findet man in zahlreichen Publicationen, welche zuerst in Liebigs »Annalen der Chemie«, dann im »Journal für praktische Chemie« und von 1862 an in der »Zeitschrift für analytische Chemie« erschienen sind und von welchen hier nur die hervorragendsten erwähnt werden können. Aus der Giessener Zeit stammt zunächst eine grössere Untersuchung von Fresenius und Haidlen »Ueber die Anwendung des Cyankaliums in der chemischen Analyse«, welche eine Fortsetzung der von Liebig kurz zuvor angestellten Versuche über die Anwendung des Cyankaliums als Reductions- und Scheidungs-Mittel ist. In derselben wird das Verhalten der meisten Metallsalzlösungen zu diesem Reagens genau beschrieben, und manche der darauf basirten Trennungsmethoden werden noch heutzutage sowohl in der qualitativen wie in der quantitativen Analyse verwerthet.

Gleichzeitig beschäftigte sich Fresenius eingehend mit dem Nachweis des Arsens. Er verbesserte zunächst die Pettenkofer'sche Methode zur Unterscheidung von Arsen- und Antimon-Spiegeln durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff, indem er die hierbei entstehenden Sulfide der nachträglichen Einwirkung von gasförmiger Salzsäure aussetzte. Einige Jahre später gab er dann in Gemeinschaft mit v. Babo eine experimentelle Kritik aller zum Nachweis des Arsens in gerichtlichen Fällen vorgeschlagenen Methoden und beschrieb als Resultat dieser Versuche ein »Neues unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen«, wobei das Arsen zum Schluss aus dem Sulfid durch Schmelzen mit Cyankalium im Kohlensäurestrom als Metallspiegel gewonnen wird.

Gemeinschaftlich mit H. Will veröffentlichte Fresenius eine Schrift: »Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren und des Braunsteins«. Diese Verfahren fanden in der Industrie vielfache Anwendung; ihr Princip ist die Austreibung der Kohlensäure und die Ermittelung ihrer Menge durch Gewichtsverlust. Der hierfür benutzte einfache Apparat,

in welchem die Zersetzung des Carbonats und das Trocknen der entweichenden Kohlensäure durch dieselbe Schwefelsäure bewirkt wird, ist lange Jahre allgemein für die Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten gebräuchlich geblieben. Eine andere, ebenfalls mit Will ausgeführte Untersuchung über die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen enthält umfassende Angaben über die Zusammensetzung der Aschen von zahlreichen Vegetabilien und eine auf chemische Unterschiede gegründete Systematik der Pflanzenaschen.

Da die Genauigkeit der quantitativen Analysen durch Fällung von der Löslichkeit der betreffenden Niederschläge abhängig ist, so hat Fresenius diese Löslichkeit in vielen Fällen unter den verschiedensten Bedingungen ermittelt und dadurch nicht allein eine Verschärfung der Methoden herbeigeführt, sondern auch die Anbringung der erforderlichen Correctionen ermöglicht. Dahin gehören seine Beobachtungen über die Löslichkeit des Ammonium-Magnesiumphosphats und des Ammonium-Magnesiumarseniats, des Kalium- und Ammonium-Chloroplatinats, des Magnesiumoxyds, Bleioxalats, des Strontiumsulfats, sowie der Carbonate von Baryum, Strontium und Calcium.

Allgemein gebräuchlich ist die von Fresenius gefundene Probe auf Antimon, welches aus der salzsauren Lösung durch Zink in einem Platingefäss als dunkler, an dem Platin fest anhaftender Fleck gefällt wird. Weniger bekannt, aber sehr zu empfehlen ist seine Abänderung des Wöhler'schen Verfahrens zur Bestimmung des Fluors, besonders in Silikaten; sie besteht darin, das Fluorsilicium nicht aus dem Gewichtsverlust zu bestimmen, sondern in Absorptionsgefässen aufzufangen und direct zu wägen. Zahlreiche andere Publicationen betreffen die Bestimmung der Salpetersäure und des Lithiums, die analytische Behandlung der Mineralwässer, des Roheisens, der Superphosphate und Phosphorite, der verschiedensten Metalllegirungen, der Schwefelsäure und des Schwefelwasserstoffs, des Mangans, der Nickel- und Kobalt-Erze, des Chromeisensteins, der Schwefelkiese, ferner den Nachweis der salpetrigen Säure in verdünnter Lösung, die Erkennung der Titansäure, die Bestimmung der Borsäure, die Scheidung der Chlorsäure von der unterchlorigen Säure u. s. w. Eingehend hat noch im letzten Jahrzehnt Fresenius die Trennung des Calciums, Strontiums und Baryums studirt und durch Combination der bekannten Methoden ein neues sichereres Verfahren ausgearbeitet.

Besondere Verdienste erwarb er sich ferner um die Analyse der verschiedenen Obstsorten und namentlich des Weines. Viele hunderte von Weinanalysen sind im Wiesbadener Laboratorium ausgeführt und zusammen mit den Resultaten anderer Chemiker zu einer umfassenden Weinstatistik verarbeitet worden. Noch grösser dürfte die Mühe gewesen sein, welche Fresenius auf die Analyse der verschiedensten Mineralquellen verwandt hat. Schon in der Giessener Zeit untersuchte

er zwei Mineralwässer der Insel Java und zusammen mit H. Will den Ludwigsbrunnen zu Homburg v. d. H., den Bonifaciusbrunnen zu Salzschlirf und die warmen Quellen zu Assmannshausen. Aus dem Wiesbadener Laboratorium stammen dann die umfassenden »Chemischen Untersuchungen der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau«, in welchen die Analysen fast aller Mineralquellen von Wiesbaden, Bad Ems, Niederselters, Weilbach, Fachingen, Geilnau, Schlangenbad, Langenschwalbach u. s. w. niedergelegt sind. Dazu kommen noch die Mineralwässer von Homburg v. d. H., Krankenheil, Pyrmont, Driburg, Wildungen, Tönisstein, Birresborn, der Oberbrunnen zu Salzbrunn, die Stettiner Stahlquelle, der Julianen- und Georgen-Brunnen zu Eilsen, die Karlsquelle zu Bad Helmstädt, der Grindbrunnen bei Frankfurt a. M. und viele ausländische Quellen.

Von den mannichfachen chemischen Rathschlägen in gewerblichen Fragen hat sein Verfahren zur Verhütung von Kesselstein bei Verwendung gypshaltigen Wassers, welches auf dem Zusatz von Soda beruht, weitgehende Anwendung gefunden.

Dass Fresenius als Gründer und Leiter der grössten chemisch-analytischen Untersuchungsanstalt Deutschlands mit zahlreichen Staatsbehörden, Communalverwaltungen und mit den Kreisen der Industrie als Berather und Gutachter in Berührung kam, ist selbstverständlich. Die Erfahrungen, welche er dadurch auf den verschiedenen Gebieten des gewerblichen Lebens sammeln konnte, kamen ihm ganz wesentlich zu Gute bei der regen Theilnahme, welche er aus Neigung und Pflichtgefühl an den öffentlichen Angelegenheiten seines Wohnorts und des früheren Herzogthums Nassau genommen hat. Das stürmische Jahr 1848 brachte ihn als Abgeordneten in die Nassauische Kammer, welcher er drei Jahre als eifriges Mitglied angehörte, und welche ihn mit verschiedenen Specialmissionen betraute. Später war er lange Zeit Mitglied des Wiesbadener Bürgerausschusses und in den letzten sieben Jahren Vorsitzender der Stadtverordneten-Versammlung. Mit grossem Eifer widmete er sich ferner den öffentlichen Angelegenheiten auf kirchlichem Gebiete und stand als hervorragendes Mitglied des Deutschen Protestantenvereins lange Jahre hindurch an der Spitze aller liberalen Bestrebungen in der Nassauischen Landeskirche.

Dass einer so vielverzweigten Thätigkeit im Dienste der Wissenschaft und des Allgemeinwohls die Anerkennung nicht fehlen konnte, ist leicht begreiflich. Vier Akademien der Wissenschaften und zahlreiche gelehrte Gesellschaften haben ihn durch die Wahl zum correspondirenden oder Ehrenmitglied ausgezeichnet. Nicht weniger als dreimal hat er an der Spitze der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte gestanden. Die Preussische Staatsregierung verlieh ihm die goldene Medaille für Kunst und Wissenschaft, und die Stadt

Wiesbaden ernannte ihn am 23. Juli 1892 gelegentlich seines 50-jährigen Doctorjubiläums zum Ehrenbürger.

Besondere Verehrung genoss er im Kreise seiner zahlreichen Schüler, welche den verschiedensten Nationen angehörten, und aus deren Reihen eine stattliche Anzahl hervorragender Industrieller, wie A. v. Brüning, de Haën, Kalle, Köpp, E. Lucius u. A. hervorgegangen ist. Zu ihnen zählen auch seine beiden Söhne, Heinrich und Wilhelm, sowie sein Schwiegersohn E. Hintz, welche seit Jahrzehnten die eifrigsten Mitarbeiter des Familienoberhauptes am Wiesbadener Institut waren. Besondere Freude bereitete es dem alten Lehrer, noch seinen Enkel, den Sohn von Heinrich Fresenius während des letzten Semesters in die ihm so liebe Wissenschaft einführen zu können.

Fresenius verband mit glücklichen Anlagen des Geistes grosse Thatkraft und zähe Ausdauer in der Verfolgung klar erkannter Ziele. Seinen Schülern war er ein stets hilfsbereiter Freund und Berather. Im öffentlichen Leben schätzte man seine Unparteilichkeit, Charakterfestigkeit und geschäftliche Gewandtheit. Im Kreise seiner stattlichen Familie hat er wie ein Patriarch gefühlt und gewaltet. Tiefe religiöse Ueberzeugung und poetisches Empfinden, für welches ihm auch die Mittel des Ausdrucks nicht fehlten, bildeten bei ihm das Gegengewicht zu der nüchternen und einseitig gestalteten Geistesarbeit, welche der Chemiker im Dienste der Wissenschaft und des praktischen Lebens zu leisten hat.

Ausgerüstet mit einer trefflichen körperlichen Constitution und grosser Elasticität des Geistes hat er die Beschwerden des Alters niemals empfunden.

Und so ist er denn mitten aus der Arbeit, aus dem vollen Leben, umringt und verehrt von den Seinen, rasch und schmerzlos geschieden — das Bild eines glücklichen, beneidenswerthen Mannes.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn.:

Small, J. W., Jaffna;
Weissbach, H., Dresden;
Schoefer, A., Weil, O., Brenaisen, M., } Karlsruhe;
Bernert, Dr. R., Heidelberg;
Meineke, Prof. Dr., Wiesbaden;
Nagel, W., München;
Arnot, Dr. R., Crumpsall.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Schulthess, Dr. Oscar, St. Fons près Lyon (Rhône) (durch A. Martius und Th. Diehl);

Lingg, Ferdinand, Karlstr. 19,
Reden, U. von, Herrenbergerstr. 21,
Heinke, J. L., Bursogasse 4,
Wolfs, Hans, Neuestr. 14,
Auden, H., Gartenstr. 9,
Braren, Wilhelm, Kelternstr. 2,
Hauser, Max, Nauklerstr. 15,
Jacobi, Andreas, Herrenbergerstr. 26.
} Tübingen (durch C. Bülow und Ed. Buchner);

Kippenberg, Dr. Heinrich, Uhlandstr. 193, Charlottenburg (durch H. Wichelhaus und E. Täuber);

Rademacher, Dr. Ferdinand, Crumpsall Vale Works, Blackley near Manchester (durch A. Sertorius und A. Busch);

Trompetter, Carl, Badstüberstr. 11,
Hischmann, Max, Langestr. 23,
Hoffmann, Paul, Apostelstr. 5,
} Rostock (durch A. Michaelis und R. Stoermer);

Best, Friedrich, } Neuestr. 50,
Hardt, Karl, }
Witzel, Heinrich, Hauptstr. 10,
Colloseus, Heinrich, Hauptstr. 46,
} Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch);

Haber, Ludwig, Trankgasse 4, Wien IX (durch Ed. Lippmann und F. Tiemann);

Koch, Prof. J. A., Gaisbergstr. 19 I, Heidelberg (durch L. Gattermann und H. Goldschmidt);

Lauser, Theodor, Universitätsstr. 16,
Oesterreich, Hans, Hôtel Pfauen,
} Zürich (durch A. Werner u. C. Schall).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

628. Bolley, P. A. und K. Birnbaum, Handbuch der Chemischen Technologie. V. Band. I. Gruppe. 7. (Schluss-)Lieferung: Neuere Entwicklung der Theerfarbenindustrie IV: von Richard Meyer und R. Gnehm. Braunschweig 1897.

873. Seyewetz, A. et P. Sisley, Chimie des matières colorantes artificielles. Paris 1896.

874. Bülow, Carl, Chemische Technologie der Azofarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der Deutschen Patentliteratur. I. Theil: Natürliche Systematik der Azofarbstoffe. Leipzig 1897.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

243. Martin Freund: Untersuchungen über das Thebaïn.

[Erste Abhandlung, mitbearbeitet von Hugo Michaels und Ernst Göbel.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Das Thebaïn, welches im Opium in erheblicher Menge enthalten ist, wurde darin von Thiboumery im Jahre 1835 aufgefunden. Pelletier[1]), in dessen Fabrik diese Entdeckung gemacht wurde, bebezeichnete die neue Base mit dem Namen »Paramorphin«, da er sie, gemäss der von ihm ermittelten Formel $C_{17}H_{18}NO_3$, für isomer mit Morphin hielt. Andere Forscher, wie Couerbe[2]) und Kane[3]) gelangten bei der Analyse des Alkaloïds zu wesentlich abweichenden Zahlen. Letzterer führte die Bezeichnung »Thebaïn« für die Base ein. Die jetzt angenommene Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$ wurde von Anderson[4]) ermittelt und von Hesse[5]), der das Alkaloid zum ersten Mal iu chemisch reinem Zustande in Händen hatte, durch die Analyse einer Anzahl schön krystallisirter Salze bestätigt.

Von diesen Salzen ist das Chlorhydrat von besonderem Interesse. Hesse erhielt es durch Uebergiessen des Thebaïns mit heissem Wasser und Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur Lösung. Kochte er die schwach salzsaure Lösung einmal auf, so färbte sie sich gelb, und es krystallisirte nunmehr beim Erkalten das Chlorhydrat einer anderen, im freien Zustande amorphen Base aus, die er für isomer mit Thebaïn hielt und mit dem Namen »Thebenin« belegte.

Durch Einwirkung starker Salzsäure auf Thebaïn gewann Hesse ferner eine gelbe, amorphe Verbindung, die er »Thebaïcin« nannte.

Im Jahre 1885 wurde das Studium des Thebaïns von Roser und Howard[6]) aufgenommen. Dieselben wiesen im Molekül des Alkaloïds zwei Methoxylgruppen nach und sprachen, hierauf gestützt, die Vermuthung aus, dass dasselbe — wie die Formeln

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>C_{17}H_{17}NO \qquad \begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{17}H_{17}NO \qquad \begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!>C_{17}H_{15}NO$$

Morphin — Codeïn — Thebaïn

darthun — zum Morphin und Codeïn in verwandtschaftlicher Beziehung stehe.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung addirten jene Forscher Jodalkyl an Thebaïn, erhielten dabei das Jodmethylat $C_{19}H_{21}NO_3 . CH_3J$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **16**, 38.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **17**, 171.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **19**, 7.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **86**, 186.

[5]) Ann. Chem. Pharm. **153**, 69.

[6]) Diese Berichte **17**, 527, **19**, 1597.

und bewiesen so, dass das Thebaïn eine tertiäre Base ist. Beim Erhitzen des mittels Silberoxyd gewonnenen Thebaïnmethylhydroxyds beobachteten sie die Abspaltung einer flüchtigen Base; das Platinsalz derselben vermochten sie bei der geringen Substanzmenge, welche sie in Händen hatten, nicht mit Sicherheit zu identificiren. Den Analysen zufolge aber glaubten sie dasselbe als die Platinverbindung des Trimethylamins ansprechen zu dürfen.

Sie zogen daraus, wenn auch mit Vorbehalt, den Schluss, dass im Thebaïn das Stickstoffatom bereits mit zwei Methylgruppen verbunden sei, das Jodmethylat demgemäss deren drei enthalte

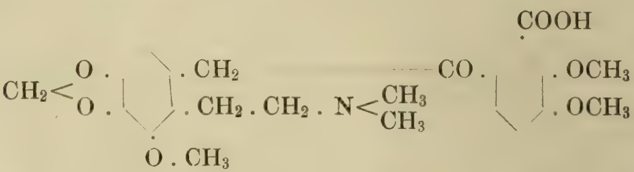
$$C_{19}H_{21}NO_3 = \begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}{>}C_{15}H_9O.N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}{>}C_{15}H_9O.\underset{\underset{J}{\cdot}}{N}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Thebaïn Thebaïnmethyljodid,

wodurch sich die Abspaltung von Trimethylamin ohne Weiteres erklären würde.

Nun haben neuere Untersuchungen, welche nach dem Erscheinen der Arbeiten von Roser und Howard angestellt wurden, dargethan, dass im Morphin resp. Codeïn[1]) sich nur eine Methylgruppe am Stickstoffatom befindet, und letzteres einem Ringsystem angehört, was für das Thebaïn — wenn diesem in der That die obige Formel zuzuschreiben wäre — nicht möglich ist[2]).

Infolgedessen konnte man vermuthen, dass die vorhin angedeutete Analogie in der Zusammensetzung von Morphin, Codeïn und Thebaïn nur eine zufällige sei, und dass letzteres in seiner Constitution nicht jenen, sondern dem Narceïn nahe stehe, in welchem, wie es die von mir in Gemeinschaft mit George B. Frankforter[3]) aufgestellte Formel



ersehen lässt — eine offene Seitenkette mit der Gruppe $N(CH_3)_2$ sich vorfindet. Zur Prüfung dieser Annahme habe ich — in Gemeinschaft mit den Herren Hugo Michaëls und Ernst Göbel — die Untersuchung des Thebaïns aufgenommen[4]).

[1]) Knorr, diese Berichte **22**, 1113.

[2]) Vergl. Howard und Roser, diese Berichte **19**, 1604.

[3]) Ann. d. Chem. **277**, 22.

[4]) Diese Berichte **27**, 2961 **28**, 941.

Die ersten Versuche gingen darauf hinaus, aus dem Thebaïnjodmethylat einen stickstofffreien Körper zu gewinnen. Als ich hierbei denselben Schwierigkeiten begegnete, welche auch Roser und Howard beobachtet haben, wandte ich mich der Untersuchung des Thebenins zu. Letzteres soll nach Hesse mit dem Thebaïn isomer sein; eingehende Versuche haben aber ergeben, dass es unter Ersatz einer an Sauerstoff gebundenen Methylgruppe durch Wasserstoff entsteht, also die Zusammensetzung

$$C_{18}H_{19}NO_3$$

besitzt.

War die aus den Untersuchungen von Roser und Howard abgeleitete Thebaïnformel

$$(CH_3O)_2C_{15}H_9ON(CH_3)_2$$

richtig, so lag es nahe, dem Thebenin die Constitution

$$\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{15}H_9ON<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

zuzuschreiben, und es war zu erwarten, dass sich diese Base mit Jodmethyl zu der Verbindung

$$\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{15}H_9O\underset{J}{N}(CH_3)_3 = C_{19}H_{22}NO_3J$$

vereinigen würde. An Stelle dessen entstand aber ein Jodmethylat von der Zusammensetzung

$$C_{20}H_{24}NO_3J,$$

das also »CH_2« mehr enthielt, als das erwartete Product, und welches bei der Spaltung mit Kalilauge nach der Gleichung

$$C_{20}H_{24}NO_3J + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_3 + C_{17}H_{14}O_3$$

ganz glatt neben Trimethylamin einen krystallisirten als »Thebenol« bezeichneten Körper lieferte. Die zunächst liegende Annahme, dass die im Thebenin vorhandene freie Hydroxylgruppe bei der Methylirung verestert worden sei, erwies sich durch eine Methoxylbestimmung als ausgeschlossen. Es blieben daher nur noch zwei Möglichkeiten übrig; entweder war das Thebenin eine tertiäre Base und hatte als solche Jodmethyl addirt unter gleichzeitigem Ersatz eines Kernwasserstoffatoms durch Methyl:

$$\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{15}H_9ON(CH_3)_2 + 2CH_3J$$

$$= HJ + \begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{15}H_8(CH_3)ON<\begin{matrix}(CH_3)_3\\J\end{matrix}$$

oder das Thebenin war eine secundäre Base, die sich unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Thebenin in eine quaternäre Verbindung verwandelt hatte

$$2\ \begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{16}H_{11}ON<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix} + 2\,CH_3J$$

$$= \begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{16}H_{11}ON<\begin{matrix}(CH_3)_3\\J\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{16}H_{11}ON<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}.HJ.$$

Zur Entscheidung dieser Frage wurde Thebenin mit Jodäthyl behandelt und die entstandene Verbindung mit Alkali zerlegt. Im ersten Fall war ein Körper zu erwarten, welcher als Spaltproducte Dimethyläthylamin und ein Homologes des Thebenols hätte liefern müssen:

$$\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{15}H_8(C_2H_5)O\,.\,\underset{J}{N}\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}$$

$$= \begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{15}H_7(C_2H_5)O + N\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} + HJ.$$

Thatsächlich wurde aber Methyldiäthylamin und Thebenol isolirt; das Jodäthylat besitzt demnach die Formel

$$\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{16}H_{11}O\,.\,\underset{J}{N}\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}$$

$$= \begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{16}H_{10}O + N\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -C_2H_5\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} + HJ$$

und folglich ist das Thebenin eine secundäre Basis. Hierfür spricht auch der Umstand, dass es sich mit Phenylsenföl zu einem Harnstoff

$$C_6H_5NH\,.\,CS\,.\,N\,.\,C_{18}H_{18}O_3$$

vereinigt.

Die Erkenntniss, dass im Thebenin eine secundäre Base vorliegt, führte zu einer neuen Untersuchung des Thebaïns. Letzteres ist nach den Versuchen von Roser und Howard, welche ich bestätigen kann, unzweifelhaft eine tertiäre Base. Der Unterschied in der Zusammensetzung von Thebaïn und Thebenin beträgt »CH_2«, und diese Differenz ist dadurch bedingt, dass eine der beiden an Sauerstoff gebundenen Methylgruppen des Thebaïns beim Uebergang in Thebenin abgespalten wird. Die für das Thebenin erwiesene Constitution:

$$\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{16}H_{11}ON<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}$$

war demzufolge mit der aus den Versuchen von Roser und Howard abgeleiteten Thebaïnformel:

$$\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!>C_{15}H_9ON<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

nur dann in Einklang zu bringen, wenn sich im Verlauf der Reaction ausser der Abspaltung der einen Methoxylgruppe eine ähnliche Umlagerung vollzogen hatte, wie sie beim Uebergang von Monomethylanilin in Toluidin vor sich geht:

$$\underset{\text{Thebaïn}}{\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!>C_{15}H_9ON<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{Thebenin}}{\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{15}H_8(CH_3)ON<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}}$$

Diese Annahme hatte von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit, weil derartige Umlagerungen sich gewöhnlich nur bei hoher Temperatur und unter Druck vollziehen, während der Uebergang von Thebain in Thebenin durch einmaliges Aufkochen mit verdünnter Salzsäure bewirkt wird. Ich habe daher in Gemeinschaft mit Michaels die Versuche von Roser und Howard wiederholt, um zu sehen, ob in der That aus dem Thebaïn schon nach einmaliger Addition von Jodmethyl Trimethylamin abgespalten werden kann.

Die genannten Forscher hatten die erhaltene Base in Form des Platinsalzes isolirt und zur Analyse gebracht. Ich möchte zunächst bemerken, dass das von uns gewonnene Platinsalz der von Roser und Howard gegebenen Beschreibung in allen Punkten entsprach und ebenso bei der Analyse dieselben Werthe ergab, welche jene Forscher ermittelt haben. Wir haben uns indess mit der Untersuchung des Platinsalzes nicht begnügt, sondern das Chlorhydrat der Base in reinem Zustande dargestellt, wobei dessen völlige Verschiedenheit vom salzsauren Trimethylamin sofort in die Augen sprang. Auch liess sich durch die Analyse leicht feststellen, dass diesem Chlorhydrat nicht die Formel $C_3H_9N.HCl$, sondern $C_3H_8N.HCl$ zukommt. Da ein derartig zusammengesetztes Salz nicht existieren kann, entstand die Vermutbung, dass jene Formel zu verdoppeln und die vorliegende Spaltbase als Tetramethyläthylendiamin $(CH_3)_2N.C_2H_4.N(CH_3)_2$ aufzufassen sei. Zur Prüfung dieser Annahme haben wir auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethylamin diese noch unbekannte Verbindung hergestellt, und sie in der That mit der aus Thebainjodmethylat erhaltenen Base in jeder Beziehung identisch befunden.

Die Bildung einer Base mit zwei Stickstoffatomen liess die Frage entstehen, ob nicht die bisher angenommene Thebaïnformel $C_{19}H_{21}NO_3$ verdoppelt werden müsse. Die daraufhin ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen sprechen jedoch gegen eine solche Annahme, und es kann demnach das Tetramethyläthylendiamin nur ein secundäres Reactionsproduct sein. In der That lässt sich, wie später ausführlich dargelegt werden wird, aus dem Thebaïnjodmethylat bei etwas anderer Behandlung Dimethyloxäthylamin $(CH_3)_2N\text{-}CH_2.CH_2.OH$ abspalten. Der Uebergang dieser Verbindung in das Tetramethyläthylendiamin ist nicht auffällig, wenn man eine von Ladenburg[1]) beschriebene Reaction in Betracht zieht. Derselbe erhielt nämlich beim Behandeln von Piperpropylalkinjodür, $C_5H_{10}NC_3H_6J$, mit Kalilauge Propylendipiperidin; $C_5H_{10}NC_3H_6NC_5H_{10}$, und ebenso aus dem Triäthylalkinjodür, $(C_2H_5)_2NC_2H_4J$, eine Base von der Zusammensetzung $(C_2H_5)_2NC_2H_4N(C_2H_5)_2$. Ich möchte diese Reactionen in der Weise

[1]) Ladenburg, diese Berichte 15, 1148.

deuten, dass von zwei Molekülen der Verbindung das eine, als Halogenalkyl fungirend, sich an das andere anlagert, und das so gebildete quaternäre Product dann weiter zerfällt.

$$2(C_2H_5)_2 . N . CH_2CH_2J = \begin{array}{l} (C_2H_5)_2 . N - CH_2-CH_2-J \\ \quad (C_2H_5)_2 . N-CH_2-CH_2 \qquad J \end{array} = $$
$$(C_2H_5)_2 . N . CH_2 . CH_2 . N(C_2H_5)_2 + C_2H_4J_2.$$

In derselben Weise könnte aus zwei Molekülen Dimethyloxäthylamin unsere Base entstanden sein:

$$2(CH_3)_2 . N . CH_2 . CH_2 . OH = \begin{array}{l} (CH_3)_2N - CH_2 . CH_2 . OH \\ \quad (CH_3)_2 . N . CH_2-CH_2 \qquad OH \end{array} =$$
$$(CH_3)_2 . N . CH_2 . CH_2 . N . (CH_3)_2 + C_2H_4(OH)_2.$$

Die Beobachtung, dass sich aus dem Thebaïnmethyljodid Tetramethyläthylendiamin und nicht Trimethylamin abspaltet, beweist mit völliger Sicherheit, dass ebenso wie im Morphin und Codeïn auch im Thebaïn nur eine Methylgruppe am Stickstoff gebunden und die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ demzufolge in $(CH_3O)_2C_{16}H_{12}ON . CH_3$ aufzulösen ist. Der Grund, welcher anfangs zu der Ansicht führte, dass keine Verwandschaft zwischen jenen drei Alkaloïden bestehe, existirt also nicht mehr.

Versucht man nun mit Hülfe der bisher gewonnenen Resultate den Uebergang des tertiären Thebaïns in das secundäre Thebenin zu erklären, so gelangt man zu der Auffassung, dass derselbe durch intermediäre Anlagerung und dann in anderer Richtung verlaufende Wiederabspaltung von einem Molekül Wasser bedingt ist:

$$\begin{array}{c} \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > (C_{16}H_{12}O) = N . CH_3 \\ \text{Thebaïn} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > (C_{16}H_{11}O) - NH . CH_3 \\ \text{Thebenin} \end{array}$$

Die für das Thebenol sich ergebende Formel:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > C_{16}H_{10}O$$

hat sich durch eine Reihe von Versuchen etwas weiter auflösen lassen. Dass neben der Methoxylgruppe ein Phenolhydroxyl vorhanden ist, liess sich sowohl durch Methylirung bei Gegenwart von Alkali, wie auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid beweisen, wobei die Verbindungen

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{10}O \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3CO . O \end{matrix} > C_{16}H_{10}O$$

erhalten wurden.

Gegen Alkali ist das Thebenol sehr beständig und spaltet beim Schmelzen damit nur die Methylgruppe unter Bildung des »Northebenols«.

$$(HO)_2 C_{16} H_{10} O$$

ab. — Letzteres liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure eine charakteristische Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_{16} H_{13} O_3 J$$

welche auch direct aus Thebenol erhalten werden kann.

Von besonderer Wichtigkeit für die Ermittelung der Constitution des Thebenols erwies sich die bei der Zinkstaubdestillation erfolgende Bildung eines gegen 140° schmelzenden Kohlenwasserstoffes. Derselbe liefert mit Pikrinsäure eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche gegen 217—218° schmilzt und als das Pikrat des Pyrens erkannt wurde. Derselbe Kohlenwasserstoff wurde noch auf einem zweiten Wege, nämlich durch Reduction des Thebenols mit Jodwasserstoff und Phosphor, erhalten, und es geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass die Moleküle des Pyrens und Thebenols in gewissen Beziehungen zu einander stehen. Durch den weiteren Gang der Untersuchung, welchen ich vorerst kurz entwickeln möchte, sind letztere ziemlich klar gestellt worden.

Im Gegensatz zu den Angaben von Beckett und Wright[1]), denen zufolge Thebaïn durch Essigsäureanhydrid nicht verändert werden soll, gelang es mir in Gemeinschaft mit E. Göbel zu zeigen, dass das Alkaloïd bei mehrstündigem Kochen damit völlig glatt gespalten wird. Man gewinnt einen gut krystallisirten, bei 122° schmelzenden Körper, dessen Analyse zur Formel

$$C_{18} H_{16} O_4$$

führte.

Eine Bestimmung nach der Zeisel'schen Methode ergab, dass die beiden im Thebaïn vorhandenen Methoxylgruppen der neuen Verbindung erhalten geblieben waren.

Die Vermuthung, dass der Körper eine Acetylgruppe besitze, bestätigte sich dadurch, dass man durch Verseifung desselben mit Natriumäthylat eine gut krystallisirende und bei 94° schmelzende Verbindung von der Formel

$$C_{16} H_{14} O_3$$

darstellen konnte, welche durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wieder in das Ausgangsproduct überging.

Die Formeln $C_{18}H_{16}O_4$ und $C_{16}H_{14}O_3$ lassen sich demnach zu den aufgelösteren

$$(CH_3 . O)_2 C_{14} H_7 O . CO . CH_3 \text{ und } (CH_3 . O)_2 C_{14} H_7 OH.$$

entwickeln.

[1]) Journ. Chem. Soc. 29, 652.

Die Hydroxylverbindung wurde »Thebaol«, das acetylirte Product »Acetylthebaol« benannt. Letzteres wurde durch Darstellung des Bromderivates

$$C_{18}H_{14}O_4Br_2$$

noch weiter charakterisirt.

Bei der Aufarbeitung der bei der Darstellung des Acetylthebaols entfallenden, essigsauren Lösungen liess sich ein Amin isoliren, welches durch Untersuchung seines Golddoppelsalzes als Methyloxäthylamin

$$CH_3 . NH . CH_2 . CH_2 . OH$$

charakterisirt wurde.

Das Thebaïn zerfällt hiernach beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in folgender Weise:

$$(CH_3 . O)_2C_{16}H_{12}O . N . CH_3 + (CH_3 . CO)_2O + H_2O$$
$$= \underset{\text{Acetylthebaol.}}{(CH_3 . O)_2C_{14}H_7 . O . COCH_3} + \underset{\text{Methyloxäthylamin.}}{CH_3NH . CH_2 . CH_2 . OH} + C_2H_4O_2.$$

In ganz ähnlicher Weise gelang es, auch das Thebaïnjodmethylat zu spalten. Als dasselbe mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Silberacetat gekocht wurde, entstand wieder Acetylthebaol, während als Base diesmal Dimethyloxäthylamin auftrat:

$$(CH_3 . O)_2C_{16}H_{12}O . \underset{\overset{\cdot}{J}}{N}(CH_3)_2 + (CH_3 . CO)_2O + H_2O = HJ + C_2H_4O_2$$
$$+ (CH_3 . O)_2 . C_{14}H_7 . O . COCH_3 + (CH_3)_2 . N . CH_2 . CH_2 . OH.$$

Beide Spaltungen, besonders aber die letztere, sind ganz analog derjenigen, welche beim Abbau des Morphins resp. Codeïns beobachtet worden sind.

So zerfällt zum Beispiel, wie Knorr[1]) gefunden hat, das aus Codeïnjodmethylat darstellbare Methylcodeïn (Methylmorphimethin) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ebenfalls in einen stickstofffreien Körper und Dimethyloxäthylamin

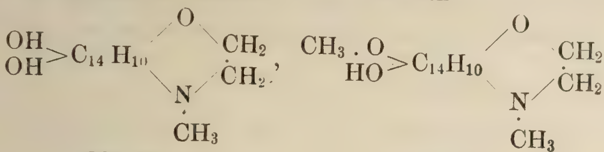
$$\begin{matrix}CH_3 . O\\HO\end{matrix}>C_{16}H_{13}ON<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3 . CO\\CH_3 . CO\end{matrix}>O = OH . CH_2CH_2N(CH_3)_2$$
$$+ \begin{matrix}CH_3 . O\\CH_3 . COO\end{matrix}>C_{14}H_8 + CH_3 . COOH.$$

Der stickstofffreie Körper war schon früher von Vongerichten und O. Fischer[2]) beim Abbau des Codeïns erhalten und als Acetyl-

[1]) Diese Berichte **22**, 1113.

[2]) Diese Berichte **19**, 794.

methyldioxyphenanthren erkannt worden. Hierauf gestützt, stellte Knorr nunmehr für die beiden Alkaloïde die Formeln



Morphin Codeïn

auf, denen zufolge diese Basen als Derivate eines tetrahydrirten Dioxyphenanthrens erscheinen, an welches sich durch Vermittelung des Stickstoffes und des dritten Sauerstoffatoms noch ein anderer Ringcomplex angeschlossen hat.

Die vorhin erwähnten, sehr glatt verlaufenden Spaltungen des Thebaïns liessen vermuthen, dass dieses Alkaloïd in ähnlicher Weise zu formuliren sei, und im weiteren Verlauf der Untersuchung richtete sich das Hauptaugenmerk darauf, einen Beweis dafür zu erbringen, dass das Thebaol,

$$(CH_3O)_2C_{14}H_7OH,$$

als ein trisubstituirtes Phenanthren aufzufassen ist.

In der That gelang es, durch Destillation des Thebaols über Zinkstaub zum Phenanthren zu gelangen. Da aber bei dieser Methode, die auch beim Morphin und seinen Derivaten zum Nachweis des Phenanthrencomplexes angewandt worden ist, Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind[1]), haben wir es versucht, jenen Beweis noch auf anderem Wege zu erbringen.

Durch Behandlung des Acetylthebaols mit Chromsäure und Eisessig gelang es, in guter Ausbeute einen Körper von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{14}O_6$$

darzustellen, der also zwei Wasserstoffatome weniger und zwei Sauerstoffatome mehr enthielt, als die Ausgangssubstanz und aus letzterer entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}(CH_3.O)_2 \\ CH_3CO.O\end{matrix}\!\!>C_{14}H_7 + 3O = H_2O + \begin{matrix}(CH_3.O)_2 \\ CH_3CO.O\end{matrix}\!\!>C_{14}H_5.O_2$$

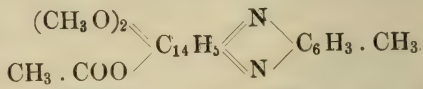
entstanden zu denken ist. Die neue Verbindung zeigt die Eigenschaften eines Chinons und ist demzufolge »Acetylthebaolchinon« benannt worden. Beim Verseifen giebt sie die Acetylgruppe ab und geht in das Thebaolchinon,

$$C_{16}H_{12}O_5 = \begin{matrix}(CH_3O)_2 \\ HO\end{matrix}\!\!>C_{14}H_5O_2,$$

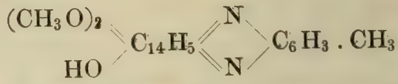
über.

[1]) Vergl. Vis, Journ. prakt. Chem. 47, 588.

Beide Verbindungen sind Orthodiketone, denn sie treten mit Orthodiaminen unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser sehr leicht in Reaction. Bei Anwendung von Toluylendiamin wurden glatt die Körper



resp.



gewonnen, und die Bildung dieser Substanzen, sowie das sonstige Verhalten des Thebaolchinons weist mit Sicherheit darauf hin, dass letzteres als trisubstituirtes Phenanthrenchinon, das Thebaol als Oxydimethoxyphenanthren aufzufassen ist.

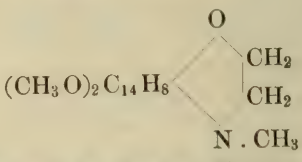
Sieht man von den secundären Reactionen ab, welche bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thebaïn sich abspielen, so erscheint der Zerfall des letzteren als eine unter Wasseraufnahme sich vollziehende Spaltung:

$$(CH_3O)_2C_{16}H_{12}ON.CH_3 + H_2O = (CH_3O)_2C_{14}H_7(OH) + HO.C_2H_4.NHCH_3.$$

Versucht man es, aus diesen Bruchstücken das Molekül des Alkaloïdes wieder aufzubauen, so ist die einfachste Formulirung

$$(CH_3O)_2C_{14}H_7.O.CH_2.CH_2.NH.CH_3$$

von vornherein deswegen zu verwerfen, weil das Thebaïn keine secundäre, sondern eine tertiäre Basis ist. Diesem Umstande würde die Constitution



Rechnung tragen, die sich an die von Knorr für das Morphin aufgestellte Formel anlehnt und das Thebaïn als Derivat eines Dihydrophenanthrens, $C_{14}H_{12}$, erscheinen lässt. Bei der Erörterung der Frage, an welcher Stelle des Phenanthrencomplexes der Oxäthylaminrest angelagert ist, ist zunächst zu berücksichtigen, dass die beiden Brückenkohlenstoffatome des Phenanthrens an der Verknüpfung nicht betheiligt sein können. Sonst müsste die erst bei der Aufspaltung entstehende Hydroxylgruppe des Thebaols entsprechend der Formel

$$(CH_3O)_2C_{12}H_6<\begin{matrix}C.OH\\ \vdots\\ CH\end{matrix}$$

an einem dieser Atome gebunden sein. Ein derartiger Körper würde bei der Oxydation ein Chinon von der Zusammensetzung

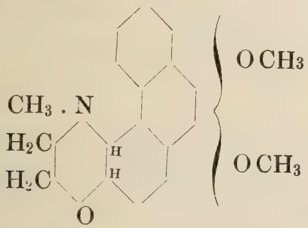
$$(CH_3O)_2C_{12}H_6<\begin{matrix}CO\\ \vdots\\ CO\end{matrix} = C_{16}H_{12}O_4$$

liefern, während dem Thebaolchinon thatsächlich die Constitution

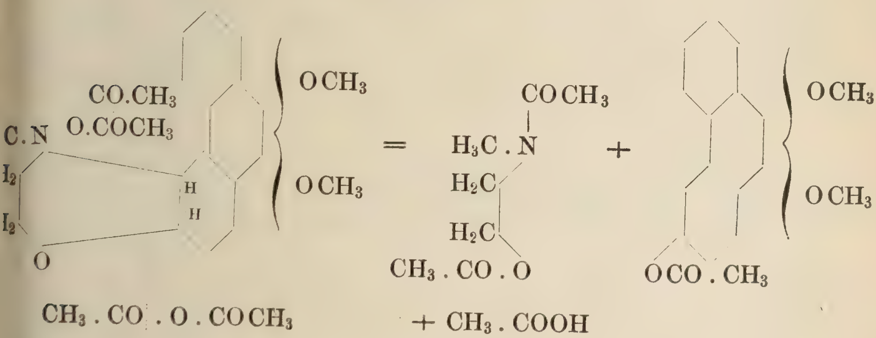
$$\left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\(HO)\end{matrix}\right\rangle C_{12}H_5 \left\langle\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\right. = C_{16}H_{12}O_5$$

zukommt.

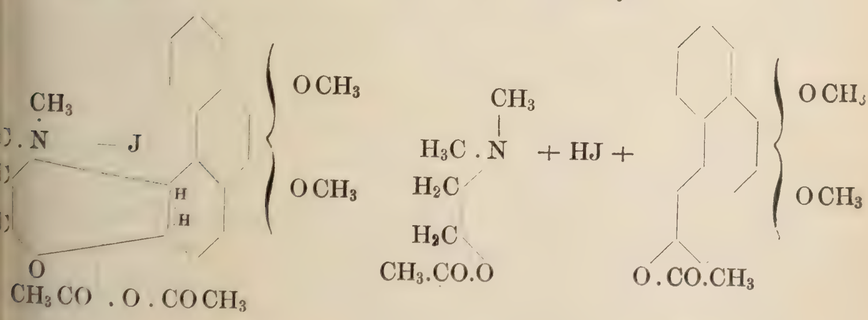
Von den vielerlei Formulirungen, welche jetzt immer noch möglich sind, möchte ich der folgenden:



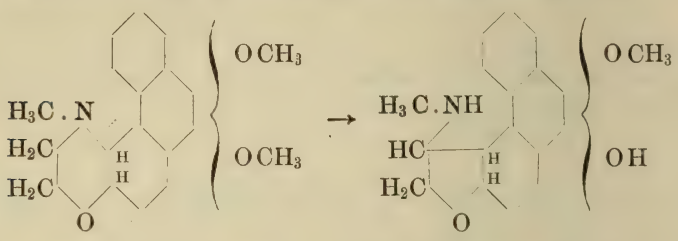
den Vorzug geben, weil sie nicht nur dem eben angeführten Umstand Rechnung trägt, sondern gleichzeitig eine Erklärung für die Bildung des Pyrens aus dem Thebenol zulässt. Die unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid sich vollziehende Spaltung des Thebaïns würde sich dann folgendermaassen gestalten:



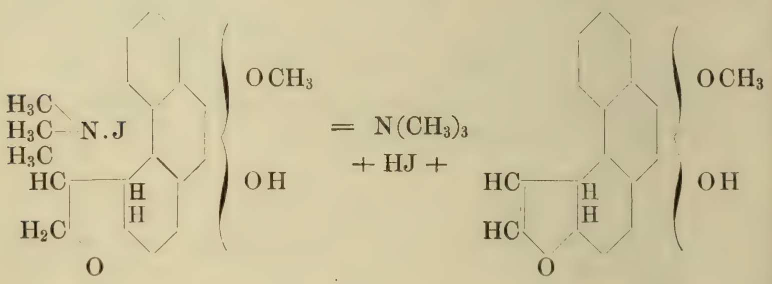
In ganz analoger Weise zerfällt das Thebaïnjodmethylat



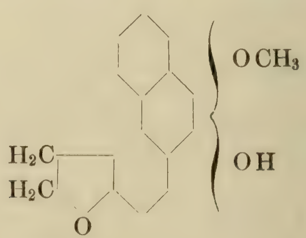
Der Uebergang des tertiären Thebaïns in das secundäre Thebenin könnte unter Annahme der Anlagerung und Wiederabspaltung von einem Molekül Wasser in folgender Weise gedeutet werden:



Mit dieser Formel lassen sich die Umsetzungen des Thebenins befriedigend erklären; die Spaltung des Thebeninmethinmethyljodids in Trimethylamin und Thebenol würde sich dann in folgender Weise vollziehen:



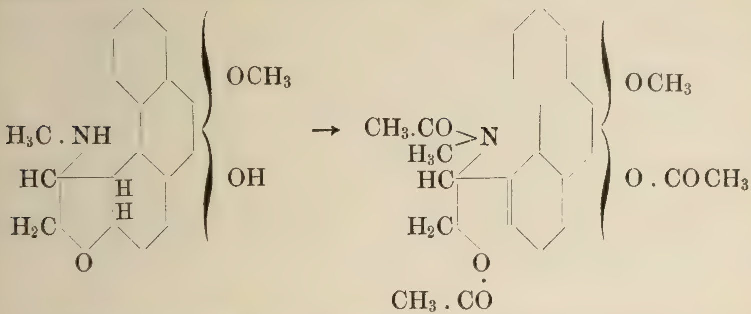
Ein Körper von derartiger Structur wird sich unter dem Einfluss von kochendem, starken Alkali — wie es zur Zersetzung des Jodmethylats dient — vermuthlich in die beständigere Form



umlagern.

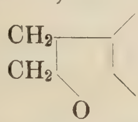
Wie sich im Laufe der Untersuchung ergab, nimmt das Thebenol eine, das Thebenin dagegen drei Acetylgruppen auf. Dieser Umstand findet bei Anwendung obiger Formeln eine plausible Erklärung. Im Phenanthrencomplex des Thebenins sind noch die beiden additionellen Wasserstoffatome vorhanden, so dass ausser dem Eintritt je eines Acetylrestes in die Hydroxyl- und Imid-Gruppe noch die Aufnahme

eines dritten Säureradicals unter Spaltung des Furanringes möglich erscheint:

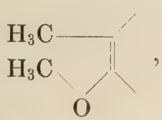


Demzufolge wäre beim Thebenin mit der Acetylirung ein tieferer Eingriff verbunden, und dafür spricht in der That das Verhalten des Acetylderivates beim Verseifen, wobei auf keine Weise das gegen Alkali sehr beständige Thebenin zurückgewonnen werden konnte.

Im Molekül des Thebenols finden sich jene beiden additionellen Wasserstoffatome nicht mehr vor; der Complex



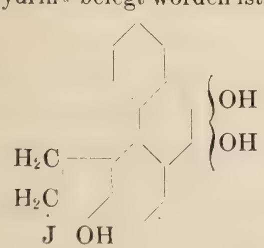
wird durch Essigsäureanhydrid ebenso wenig angreifbar sein wie die Gruppirung



sodass das Thebenol nur in der Hydroxylgruppe einen Acetylrest aufnehmen kann.

Dagegen ist zu erwarten, dass auch hier durch energische Mittel der hydrirte Furancomplex sich aufsprengen lassen wird, und dies kann man in der That — wie schon oben bemerkt — durch Kochen der Eisessiglösung des Thebenols mit Jodwasserstoffsäure bewirken.

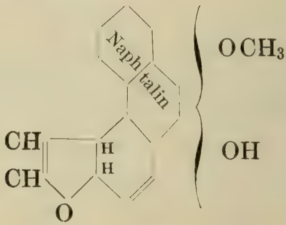
Das hierbei erhaltene Product, $C_{16}H_{13}O_3J$, welches mit dem Namen »Northebenoljodhydrin« belegt worden ist, dürfte die Constitution



besitzen.

Auch der grossen Beständigkeit des Thebenols gegen schmelzendes Alkali, wobei nur Abspaltung des an Sauerstoff gebundenen Methyls unter Bildung von Northebenol eintritt, sowie dem Umstand, dass Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Thebenol nicht reagiren, wird durch jene Formel in befriedigender Weise Rechnung getragen.

Dagegen waren mannigfache Versuche, das Thebenol in das entsprechende Chinon überzuführen, von keinem Erfolg begleitet. Um den störenden Einfluss der freien Hydroxylgruppe auszuschliessen, wurde auch der Methylester, aber ebenfalls ohne Resultat, der Oxydation unterworfen. Dieses negative Verhalten spricht mehr für die ursprünglich abgeleitete Formulirung,



welche die glatte Bildung eines Chinons aus zweierlei Gründen nicht erwarten lässt. Ist nämlich der eine Ring in der angedeuteten Weise hydrirt, so wird gemäss den von E. Bamberger[1]) geltend gemachten Auffassungen, das System nicht den Charakter eines Phenanthrenderivates, sondern den eines Naphtalinabkömmlinges aufweisen. Ist schon für einen solchen die directe β-Naphtochinonbildung nicht zu erwarten, so ist ferner zu berücksichtigen, dass Körper mit einem Furanring, bei der Oxydation völlig verbrannt zu werden[2]) scheinen.

Beide für das Thebenol in Frage kommende Formeln lassen den auf verschiedenen Wegen bewirkten Uebergang in Pyren $C_{16}H_{10}$ verständlich erscheinen, für welches Bamberger[3]) und Philip auf Grund umfassender Versuche die Configuration



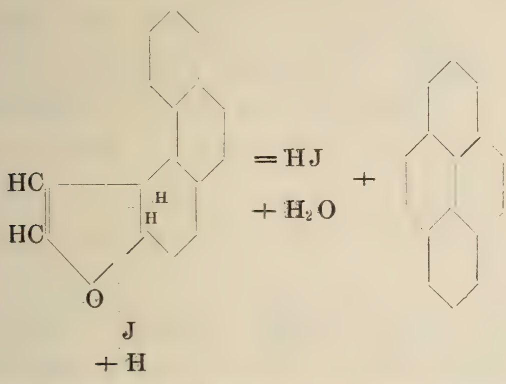
festgestellt haben. Wird im Thebenol die Sauerstoffbindung des Furanringes gelöst, so braucht die entstehende zweigliedrige Seitenkette nur in den oberen Ring einzugreifen, um den Complex des Pyrens zu bilden.

Sieht man von der Reduction der Methoxyl- und Hydroxyl-Gruppe ab, so lässt sich die Reaction, welche bei Einwirkung von

---

[1]) Ann. d. Chem. **257**, 46. [2]) Hantzsch, diese Berichte **19**, 1195.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **240**, 147.

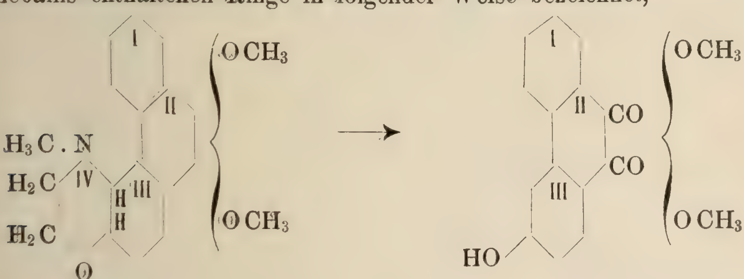
Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Thebenol sich abspielt, z. B. folgendermaassen darstellen:



Im Molekül des Thebaïns befinden sich zwei Methoxylgruppen, über deren Stellung durch weiteren Abbau des Thebaols einige Anhaltspunkte gewonnen worden sind. Letzteres ist, wie oben dargethan wurde, als Oxydimethoxylphenanthren aufzufassen und wird durch Chromsäure glatt in das entsprechende Oxydimethoxylphenanthrenchinon übergeführt.

$$\begin{matrix} HO \\ (CH_3O)_2 \end{matrix} \rangle C_{14}H_7 \longrightarrow \begin{matrix} HO \\ (CH_3O)_2 \end{matrix} \rangle C_{14}H_5O_2.$$

Hieraus lässt sich folgern, dass, wenn man die im Molekül des Thebaïns enthaltenen Ringe in folgender Weise bezeichnet,



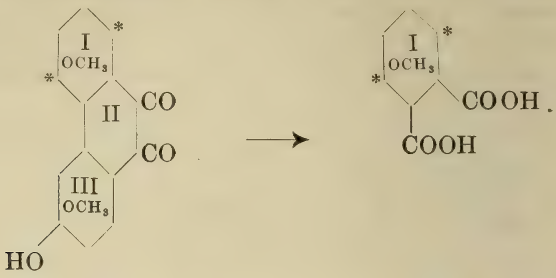
Thebaïn. Thebaolchinon.

die Methoxylgruppen nur in I oder III enthalten sein können. Das Thebaolchinon liefert nun bei der Oxydation mit Permanganat eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_8O_5$, welche sich mit der Orthomethoxylphtalsäure

$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 & 1 \\ COOH & 2 \\ COOH & 3 \end{cases}$$

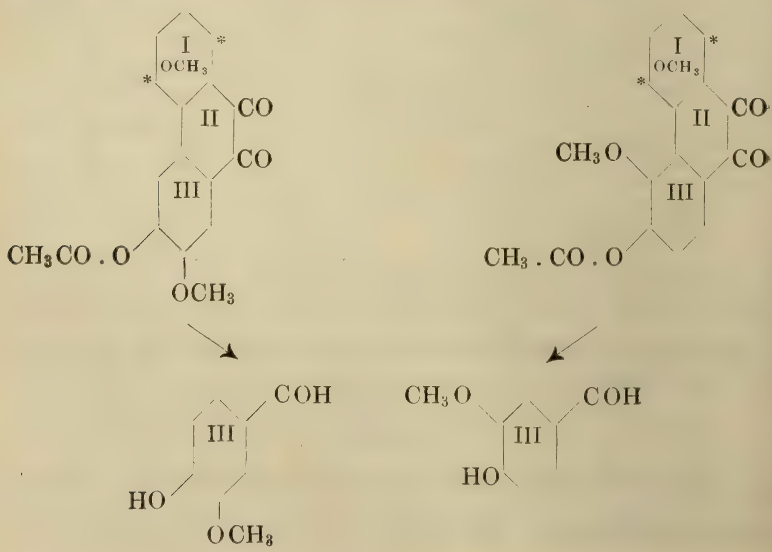
identisch erwies, und hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass die beiden Methoxyle sich nicht in einem Ringe vorfinden, sondern auf I und III verteilt sind. Die gewonnene, methoxylirte Phtalsäure ent-

stammt dem Ring I, da Ring III wegen des darin enthaltenen, freien Hydroxyls zur Aboxydation gelangt,

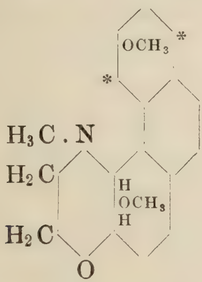


Eine Entscheidung, an welchem der beiden, mit einem Stern versehenen Kohlenstoffatome die Methoxylgruppe im Molekül des Chinons und folglich auch in dem des Thebaïns hängt, kann freilich nicht getroffen werden.

Ueber die Stellung der zweiten Methoxylgruppe, die sich im Ring III befindet, lassen sich nur Vermuthungen äussern. Wenn man auf das Acetylthebaolchinon in Eisessiglösung Chromsäure in der Wärme reagiren lässt, aus dem Verdunstungsrückstand das Chromoxyd durch Barythydrat fällt und den Ueberschuss an letzterem durch Kohlensäure entfernt, so tritt regelmässig in unverkennbarer Weise der Geruch nach Vanillin auf. Macht man die nächstliegende Annahme, dass dieses Vanillin dem Ring III des acetylirten Chinons entstammt, so müsste die Methoxylgruppe dem Hydroxyl benachbart sein. Da beide Orthostellen in dem Chinon unbesetzt sind und die möglichen Isomeren — wie die Formeln



es darthun — in gleicher Weise Vanillin liefern könnten, so würden auch für diese Methoxylgruppe im Molekül des Thebaïns zwei Stellungen möglich sein. Bei der Unvollkommenheit des auf diesen Punkt bezüglichen experimentellen Materials möchte ich auf jene Frage nicht näher eingehen und vorläufig die Stellung der Methoxyle im Molekül des Alkaloïdes durch die Schreibweise



nur andeuten.

Wenn es bisher auch nicht gelungen ist, Thebaïn in ein Derivat des Morphins resp. Codeïns überzuführen, so erscheint es nach den vorliegenden Versuchen doch nicht zweifelhaft, dass nahe Beziehungen zwischen den drei Alkaloïden obwalten.

Allerdings könnte man einen Unterschied darin finden, dass die stickstofffreien Producte von Morphin und Codeïn nur zwei Sauerstoffatome enthalten, während im Thebaol sich deren drei vorfinden.

$$\begin{array}{l}HO\\HO\end{array}\!\!>C_{14}H_{10}\begin{array}{l}/O\\ \backslash N\end{array}\begin{array}{l}CH_2\\ \dot{C}H_2\\ CH_3\end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l}HO\\HO\end{array}\!\!>C_{14}H_8;$$

Morphin

$$\begin{array}{l}CH_3O\\HO\end{array}\!\!>C_{14}H_{10}\begin{array}{l}/O\\ \backslash N\end{array}\begin{array}{l}CH_2\\ \dot{C}H_2\\ CH_3\end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l}CH_3 . O\\HO\end{array}\!\!>C_{14}H_8;$$

Codeïn

$$\begin{array}{l}CH_3 . O\\CH_3 . O\end{array}\!\!>C_{14}H_8\begin{array}{l}/O\\ \backslash N\end{array}\begin{array}{l}CH_2\\ \dot{C}H_2\\ CH_3\end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l}CH_3 . O\\CH_3 . O\end{array}\!\!>C_{14}H_7-OH.$$

Thebaïn

Dieser Unterschied erklärt sich daraus, dass Morphin resp. Codeïn von einem tetrahydirten, Thebaïn aber von einem dihydrirten Phenanthren herzuleiten ist. Im ersten Falle findet die aus dem dritten Sauerstoffatom bei der Spaltung hervorgehende Hydroxylgruppe noch ein Wasserstoffatom vor, mit welchem sie als Wasser austreten kann, während dies beim Thebaïn nicht der Fall ist, sodass hier das Hydroxyl dem Körper verbleibt.

Auf den verschiedenen Grad der Hydrirung ist vermuthlich auch der Unterschied in der Beständigkeit zwischen Thebaïn einerseits, Morphin und Codeïn andererseits zurückzuführen. Das dihydrirte System zerfällt weit glatter, verharzt aber auch viel leichter, als das tetrahydrirte.

Zum Schluss möchte ich der Firma E. Merck in Darmstadt, welche mich durch Ueberlassung von Material in gewohnter Güte unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen.

Experimenteller Theil.

Martin Freund und Hugo Michaels[1]).

Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Thebaïn; Thebenin und seine Salze.

Thebaïn.

Das zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen verwendete Thebaïn bestand aus weissen, bei 193° schmelzenden Blättchen, deren Analyse die von Anderson aufgestellte Formel bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{21}NO_3$.

Procente: C 73.31, H 6.75,

» » 73.50, » 6,93.

Die Molekulargrösse wurde nach dem Siedeverfahren in Chloroformlösung ermittelt.

I. 0.2055 g gaben in 34.1 g $CHCl_3$ eine Erhöhung von 0.071° und nach Zufügen von 0.3249 g eine Gesammterhöhung von 0.1990.

II. 0.3679 g gaben in 35.3 g $CHCl_3$ eine Erhöhung von 0.11° und nach Zufügen von 0.3924 g eine Gesammterhöhung von 0.243°.

Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_3$	Gefunden I.		Gefunden II.	
311	311	286	347	329

Das Alkaloïd ist gegen freie Mineralsäuren in der Wärme ausserordentlich empfindlich; mit überschüssiger Weinsäure kann es ohne Zersetzung längere Zeit gekocht werden; ebenso kann man aus der völlig neutralen, wässrigen Lösung des krystallisirten Chlorhydrates auch nach mehrstündigem Erhitzen den grössten Theil der Base wieder gewinnen. Dagegen führt die geringste Menge freier Salzsäure beim Kochen in kurzer Zeit Zersetzung herbei, welche sich darin zu erkennen giebt, dass die gelbe Lösung mit Alkali eine im Ueberschuss desselben lösliche Fällung giebt. Von einer weiteren Untersuchung des Umwandlungsproductes wurde Abstand genommen, da es ebenso wie seine Salze nur amorph erhalten werden konnte.

[1]) Der Antheil des Hrn. Michaels an der Bearbeitung dieses Abschnittes ist aus dessen Inaug.-Diss., Rostock 1895, ersichtlich.

Zur Darstellung seines Chlorhydrates kann man vortheilhaft Thebaïn mit concentrirter Salmiaklösung erwärmen, wobei es unter Ammoniakentwickelung in Lösung geht. Beim Eindampfen krystallisirt dann das Salz in schönen Säulen aus. Analog wirkt Hydroxylaminchlorhydrat; freies Hydroxylamin verändert Thebaïn in alkoholischer Lösung bei 100° nicht.

Thebeninchlorhydrat, $C_{18}H_{19}NO_3 . HCl + 3H_2O$.

Zur Darstellung des Thebenins empfiehlt es sich, das von Hesse angegebene Verfahren ein wenig zu modificiren. Portionen von je 10 g des Alkaloïdes werden in je 100 ccm fast kochender Salzsäure vom spec. Gew. 1.07 eingetragen und die Lösung $1\frac{1}{2}$ bis 2 Minuten lang im Sieden erhalten. Dann wird der Kolben sofort in Eiswasser gestellt und Eis in das Reactionsproduct eingetragen, wobei sich am Boden eine zähflüssige, gelbe Masse absetzt, von welcher die überstehende Lösung abgegossen wird. Letztere sondert nach einer Zeit ein wenig Thebeninchlorhydrat ab. Die Hauptmenge ist in dem Syrup enthalten, welcher, in heissem Wasser gelöst, zu einem Krystallbrei erstarrt, den man scharf absaugt. Das Filtrat enthält noch reichliche Mengen von basischen Bestandtheilen, die aber nicht krystallisirt erhalten werden konnten und daher nicht weiter untersucht wurden.

Die Ausbeute an reinem, getrocknetem Chlorhydrat beträgt etwa 60 g aus 100 g Thebaïn.

Das wasserhaltige Salz ist schwach gelb und wird beim Trocknen grauweiss. Der von Hesse gegebenen Beschreibung ist noch hinzuzufügen, dass das getrocknete Präparat bei 235° schmilzt, nachdem es bei 231° zu sintern begonnen hat.

Das Salz reducirt Silberlösung; von Hydroxylaminchlorhydrat wird es beim Kochen nicht verändert.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}NO_3 . HCl + 3H_2O$.

Procente: H_2O 13.9

Gef. » » 13.6.

Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_3 . HCl$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Cl 10.41 pCt.	10.71	—	—	—	—	—
C 64.77 »	—	64.73	64.81	64.49	65.03	65.13
H 5.99 »	—	5.94	6.31	5.93	6.22	6.24

Methoxylbestimmung:

Analyse: Ber. für ein OCH_3

Procente: 9.23.

Gef. » 9.17, 9.67.

Thebeninoxalat $C_{18}H_{19}NO_3 . C_2H_2O_4 + H_2O$.

Thebeninchlorhydrat wurde nach Hesse's Vorschrift in Wasser gelöst und mit Oxalsäure versetzt, wobei sich sehr schnell sternförmig gruppirte, lange Nadeln abschieden.

Das Salz ist in Alkohol und kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem etwas löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei schnellem Erhitzen bei 275—276°, bei langsamem etwa 10° tiefer.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3 . C_2H_2O_4$

Procente: C 62.01, H 5.43.

Gef. » » 62.02, » 5.26.

Thebeninsulfat $(C_{18}H_{19}NO_3)_2 . H_2SO_4 + H_2O$.

Nach den Angaben von Hesse wurde Thebeninchlorhydrat, in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten die Form von vierseitigen Blättchen. Sie sind schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Das gelb gefärbte Salz beginnt bei 205° zu sintern und schmilzt bei 209—210°.

Hesse führte die Analyse mit einem bei 100° getrockneten Präparat aus und erhielt auf die Formel $(C_{19}H_{21}NO_3)_2 . H_2SO_4$ stimmende Resultate, wogegen nach unseren Analysen das Sulfat ein Molekül Wasser enthält, welches selbst bei 130—140° noch nicht entweicht.

Berechnet für $(C_{18}H_{19}NO_3)_2 . H_2SO_4 + H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C 60.8	60.42	60.11	60.33	—
H 5.9	6.19	6.43	6.39	—
H_2SO_4 13.8	—	—	—	13.76

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thebenin.

Thebeninchlorhydrat wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem essigsaurem Natron 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, und das Reactionsproduct zur Entfernung des Essigsäureanhydrids mehrmals mit absolutem Alkohol eingedampft. Der Rückstand, eine ölig-gelbe Masse, wurde mit wenig Wasser verrieben und 48 Stunden stehen gelassen, wobei er erstarrte. Die weisslich-graue Substanz scheidet, in verdünntem Alkohol heiss gelöst, weisse filzige Nadeln ab, welche Krystallwasser enthalten und in diesem bei 72° — 80° schmelzen. Aus absolutem Alkohol krystallisirt, schmilzt der Körper bei 160 — 161°. Er ist in Wasser nicht, in Alkohol und Eisessig leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tief violetter Farbe. Der Körper besitzt schwach basische Eigenschaften und wird aus seiner Lösung in starker Salzsäure durch Wasserzusatz wieder ausgeschieden.

Berechnet für $C_{18}H_{16}NO_3(C_2H_3O)_3$	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C 68.08	67.60	67.68	68.17	—
H 5.91	5.73	6.39	6.09	—
N 3.31	—	—	—	3.52

Für ein Methoxyl berechnen sich:

Procente: 7.32.

Gef. » 7.28.

Alle Versuche, welche in der Absicht angestellt wurden, durch Verseifung des Körpers zum Thebenin zurückzugelangen, waren ohne Erfolg. In kalter Kalilauge ist die Verbindung unlöslich. Beim Kochen entsteht eine braune Lösung, aus welcher Salzsäure einen flockig sich zusammenballenden Niederschlag fällt, der mit Wasser gekocht, zusammenschmilzt und beim Erkalten wieder zu einer festen Masse erstarrt. Letztere konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Wird die alkalische Lösung sehr stark concentrirt, sodass schmelzendes Alkali zugegen ist, so scheidet sich ein beim Erkalten erstarrendes Oel ab. Dasselbe ist vermuthlich nichts anderes, als die Alkaliverbindung des oben erwähnten Körpers. Mit Salzsäure zersetzt, entsteht die freie Verbindung, die in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser unlöslich ist.

Ebenso wenig entstand Thebenin beim Verseifen der Acetverbindung mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Das dabei erhaltene, amorphe Spaltungsproduct war in Alkali leicht, in Säuren unlöslich, und zeigte ganz ähnliche Eigenschaften, wie das mit wässrigem Alkali gewonnene.

Beim Kochen des Acetkörpers mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt bald Lösung, während sich gleichzeitig starker Essigsäuregeruch bemerkbar macht. Die heisse Lösung scheidet beim Erkalten eine halbfeste, weisse, amorphe Masse ab, die beim Anreiben mit Wasser völlig erhärtet. Die Masse wurde nochmals mit Wasser aufgekocht und die wieder erstarrte Substanz auf Thon getrocknet. Dieselbe fing schon bei 50° an zu sintern, war aber selbst bei 80° noch nicht klar geschmolzen. Sie ist in Säuren unlöslich, in verdünntem Alkali leicht löslich. Auch durch weitere Behandlung dieses Productes mit Alkali konnte kein Thebenin erhalten werden.

Mit Alkali und Benzoylchlorid giebt Thebeninchlorhydrat ein amorphes Product, welches nicht weiter untersucht wurde.

Thebenylphenylthioharnstoff, $CS<^{NHC_6H_5}_{NC_{18}H_{18}O_3}$.

Eine alkoholische Lösung von getrocknetem Thebeninchlorhydrat wurde mit der für ein Atom berechneten Menge Natrium, in Alkohol gelöst, versetzt und mit Phenylsenföl etwa eine Stunde unter Rückfluss

gekocht. Die Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen einen ölig-braunen Rückstand, der bald erstarrte.

Der Körper, welcher nicht krystallisirt erhalten werden konnte, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Er schmilzt gegen 85° unter Zersetzung.

Die Analyse wurde mit einem im Exsiccator getrockneten Präparat ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{24}N_2O_3S$.

Procente: S 7.41.

Gef. » » 8.10.

Einwirkung von Jodmethyl auf Thebenin; Thebeninmethinmethyljodid.

Aus dem Verhalten des Thebenins gegen Halogenalkyl geht die secundäre Natur der Basis unzweideutig hervor. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrates (1 Mol.) die gerade zur Abscheidung der freien Base erforderliche Menge Natrium (1 Atom), gelöst in Alkohol, hinzu und erhitzt nach Zusatz von Jodmethyl (1 Mol.) etwa zwei Stunden unter Rückfluss, so hinterbleibt nach starkem Concentriren eine syrupöse Masse, welche, mit Wasser angerieben, allmählich krystallinisch erstarrt. Der Filterrückstand ergab nach wiederholtem Umkrystallisiren ein nicht ganz reines Präparat von Thebeninmethinjodmethylat. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten einen braunen, schmierigen Rückstand, welcher nach längerem Stehen mit Wasser fest und krystallinisch wurde. Die mehrfach gereinigte Substanz erwies sich als jodwasserstoffsaures Thebenin, welches zur weiteren Identificirung durch Digestion mit Chlorsilber in das wohl charakterisirte Chlorhydrat vom Schmp. 235° übergeführt wurde. Demnach ist die Reaction nach der Gleichung:

$$2C_{17}H_{15}O_3 . NHCH_3 + 2CH_3J = C_{17}H_{15}O_3 . N(CH_3)_3J + C_{17}H_{15}O_3 . NHCH_3 . HJ$$

verlaufen. Die Bildung des Jodhydrates wird vermieden, wenn man auf ein Molekül des salzsauren Thebenins zwei Atome Natrium in alkoholischer Lösung und Jodmethyl reagiren lässt. 30 g getrocknetes Chlorhydrat werden in 200 ccm 96-procentigen Alkohols gelöst, nach dem Erkalten 30 g Jodmethyl und 42 ccm Natriumäthylatlösung (1 ccm = 0.05 g Na) hinzugefügt. Nach halbstündigem Erhitzen fügten wir wieder 42 ccm von dem Natriumäthylat hinzu und kochten nochmals zwei Stunden. Beim Stehen über Nacht schied sich eine dicke, grau-grünliche Krystallkruste ab, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug bei öfteren Darstellungen 32—34 g. Zur weiteren Verarbeitung ist dieses Präparat rein genug. Die aus Alkohol krystallisirte Substanz bildet graue Krusten, welche bei 206—208° glatt schmelzen

während aus wässriger oder verdünnter spirituöser Lösung fast weisse Schüppchen erhalten werden, die schon gegen 150° zu sintern anfangen und sich bis 170° hinauf in eine halbfeste Masse verwandeln. Jedenfalls beruht diese Differenz auf einem Gehalt an Krystallwasser, denn nach nochmaligem Lösen in Alkohol beobachtet man wieder den Schmelzpunkt 206 - 208°. Die Analysen wurden mit einem aus Alkohol krystallisirten, bei 100° getrockneten Präparat ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}NO_3J$.

	Procente:	C 52.98,	H 5.30,	J 28.03.
Gef.	»	» 53.18,	» 5.79,	» 28.29.

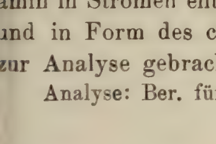
Einwirkung von Alkali auf Thebeninmethinmethyljodid; Thebenol.

In einem Rundkolben, welcher mit Hülfe eines weiten Schlauches beweglich, mit einem nach abwärts gerichteten und in verdünnte HCl eintauchenden Kühler verbunden ist, werden 30 g des Jodmethylates mit 100 ccm 30-procentiger Natronlauge unter Schütteln zum Sieden erhitzt. Das Jodmethylat verwandelt sich bald in eine braune, zähflüssige, auf dem Alkali schwimmende Masse, während Trimethylamin in Strömen entweicht. Letzteres wurde in Salzsäure aufgefangen und in Form des charakteristischen, bei 253° schmelzenden Aurates zur Analyse gebracht.

Analyse: Ber. für $N(CH_3)_3 . HAuCl_4$.

	Procente:	Au 49.37.
Gef.	»	» 49.22.

Beim weiteren Erhitzen tritt ein Zeitpunkt ein, wo jene braune Masse in der siedenden Flüssigkeit plötzlich erstarrt. Man giesst jetzt das Reactionsproduct in eine Schale, entfernt die feste Substanz — das Natriumsalz des Thebenols — mechanisch, befeuchtet mit wenig Wasser, filtrirt und löst die zerriebene Masse in heissem Eisessig. Beim Erkalten scheidet sich das Thebenol in prachtvollen, bräunlich gefärbten, stickstofffreien Rhomboëdern aus; zuweilen sind die Winkel anscheinend rechte, sodass die Krystalle wie Würfel oder quadratische Säulen aussehen; ab und zu beobachtet man Krystalle von nebenstehender Form; seltener sechsseitige Tafeln; die



Mutterlauge liefert beim Ausspritzen mit Wasser feine, irisirende Blättchen. Die Ausbeute beträgt mehr, als 90 pCt. der Theorie[1]). Das Thebenol wird bei 183—184° weich und schmilzt bei 186—188° zu einer röthlich-braunen Flüssigkeit. Von Alkohol, Aether und Chloroform wird es ziemlich leicht aufgenommen und kann dar-

[1]) Die Ausbeuten stellen sich also folgendermaassen: 100 g Thebaïn liefern ca. 60 g einmal krystallisirtes und getrocknetes Thebeninchlorhydrat; hieraus erhält man etwa 67 g Jodmethylat, welche 33.5 g Thebenol ergeben.

aus, ebenso wie aus Benzol, krystallisirt erhalten werden. In Ligroïn und in Wasser ist es unlöslich, ebenso in Soda und Ammoniak. Von sehr verdünnter Natronlauge wird Thebenol gelöst, während es mit concentrirter ein schwer lösliches Salz bildet. Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sich die Substanz zum Theil unzersetzt verflüchtigen. Zur Analyse dienten Präparate verschiedener Darstellung, welche mehrere Male aus Eisessig krystallisirt und bei 105° getrocknet waren.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Procente: C 76.69, H 5.26,

Gef. » » 76.84, 76.23, 76.79, » 5.35, 5.38, 5.51.

Die Methoxylbestimmung ergab die Anwesenheit einer OCH_3-Gruppe Ber. 11.6. Gefundene Procente 11.48.

Die Molekulargrösse wurde nach dem Siedeverfahren in Chloroformlösung ermittelt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Mol.-Gewicht 276.

Gef. » » 294.

Eine alkoholische Lösung von Thebenol reducirt Silbernitrat unter Bildung eines Spiegels; Hydroxylamin wurde unter verschiedenen Bedingungen mit dem Körper zusammengebracht, ohne denselben zu verändern. Negativ verliefen auch eine grosse Zahl von Oxydationsversuchen; weder mit Salpetersäure, noch mit Permanganat oder Chromsäure konnte ein charakteristisches Product erhalten werden.

Natriumsalz. Verreibt man pulverisirtes Thebenol mit verdünnter Natronlauge, so tritt zuerst Lösung ein, bald aber scheidet sich ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der aus einem sauren Salz $C_{17}H_{13}O_3Na + C_{17}H_{14}O_3$ besteht. In Alkohol ist dasselbe unlöslich und lässt sich durch Auskochen damit reinigen. Zwei Präparate verschiedener Darstellung lieferten 13.79 und 13.08 pCt. Na_2SO_4, während die Theorie für obige Formel 12.8 pCt. fordert. Das Salz fängt gegen 200° an sich zu zersetzen, ist aber erst gegen 210—212° völlig zusammengeschmolzen. Durch Kochen mit Wasser wird es dissociirt. Das entsprechende Kalisalz ist viel leichter löslich.

Einwirkung von Jodäthyl auf Thebenin.

Getrocknetes Thebeninchlorhydrat wurde nach dem Auflösen in absolutem Alkohol mit der für ein Atom berechneten Menge Natrium in Alkohol gelöst, versetzt, ein Ueberschuss von Jodäthyl hinzugefügt, und eine halbe Stunde gekocht. Dann wurde nochmals dieselbe Menge Natrium hinzugegeben und wieder einige Zeit erhitzt. Nachdem vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt war, wurde der Alkohol bei gelinder Wärme verdunstet und der ölige Rückstand mit Wasser verrieben. Die erstarrte Masse wurde ohne weitere Reinigung mit einem Ueberschuss von 30-procentiger Natronlauge gekocht, das entweichende

Amin in verdünnter Salzsäure aufgefangen und, wie unten beschrieben, verarbeitet. Nach Beendigung der Reaction schwamm auf der Lauge eine ölig-braune, in der Kälte erstarrende Masse. Letztere wurde im Kohlensäurestrom mit Wasser erhitzt, wobei zunächst eine Lösung entstand, aus der bei weiterem Einleiten von Kohlensäure dunkle Flocken sich abschieden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren derselben aus Eisessig konnte schliesslich ein Körper gewonnen werden, der sich durch die Krystallform, den Schmp. 185° und die Analyse mit Thebenol identificiren liess.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Procente: C 76.69, H 5.26.

Gef. » » 76.57, » 5.32.

Die verdünnte Salzsäure, in welcher das Amin aufgefangen worden war, hinterliess beim Verdunsten hygroskopische Krystalle, welche in das Aurat verwandelt wurden. Letzteres[1]) ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und scheidet sich zumeist in Form einer weichen, zusammenbackenden Masse ab. Bei langsamer Krystallisation erhält man Drusen, welche unter dem Mikroskop sich als farnkrautartige Gebilde erweisen.

Analyse; Ber. für $C_5H_{13}N . HAuCl_4$.

Procente: Au 46.1.

Gef. » » 46.42.

Acetylthebenol, $\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3.CO\,O \end{matrix}{>}C_{16}H_{10}O$.

1 g Thebenol, ½ g geschmolzenes Natriumacetat und 10 ccm Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden gekocht und dann Wasser hinzugefügt. Dabei schied sich am Boden allmählich ein Oel ab, welches erst mit Wasser gewaschen und dann in Aether aufgenommen wurde, Die ätherische Lösung, mit Soda und Wasser behandelt, hinterliess eine Krystallkruste. Aus Ligroïn wurden weisse Warzen vom Schmp. 102—103° erhalten. In Alkohol ist der Körper leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}O_4$.

Procente: C 74.02, H 5.19.

Gef. » » 74.15, » 5.41.

Methylthebenol, $(CH_3O)_2C_{16}H_{10}O$.

5 g Thebenol wurden in ca. 200 ccm Alkohol gelöst, hierzu 42 ccm einer Lösung gegeben, welche in 100 ccm 1 g Natrium enthielt, und nach Zusatz von etwas Jodmethyl etwa 1 Stunde gekocht. Beim Erkalten schieden sich 3.5 g des neuen Körpers, welcher schwerer löslich ist, als Thebenol, sofort aus; ca. 1 g wurde noch

[1]) Vergl. V. Meyer und Lecco, Ann. d. Chem. **180**, 18. Lossen, Ann. d. Chem. **181**, 378. Passon, Diese Berichte **24**, 1681.

aus den Laugen gewonnen. Die Krystalle sind schwach bräunlich gefärbt; aus heissem Eisessig erhält man bei schnellem Abkühlen rhomboëdrische Tafeln, die ein mehr graues Aussehen haben und bei 133—134° schmelzen. In Chloroform ist die Substanz sehr leicht löslich; da diese Lösung ebenfalls etwas gefärbt ist, so liess es sich nicht sicher entscheiden, ob Brom addirt oder substituirend aufgenommen wird. Doch scheint letzteres der Fall zu sein.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_3$.

Procente: C 77.14, H 5.71.

Gef. » » 76.77, » 5.85.

Das Methylthebenol lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen fast völlig unzersetzt verflüchtigen. Bei der Destillation über Zinkstaub wurde eine kleine Menge eines festen Kohlenwasserstoffes gewonnen, der sich durch sein Pikrat identisch erwies mit dem aus Thebenol erhaltenen Product.

Northebenol, $(HO)_2 . C_{16}H_{10}O$.

2 g Thebenol wurden in einem weiten Reagensglas mit ca. 40 ccm 30-procentiger Kalilauge eingekocht. Das Thebenol geht dabei in sein Kalisalz über, welches als braune, geschmolzene Masse auf der Lauge schwimmt. Man kocht beinahe alles Wasser fort und bringt die braune Masse durch beständiges Schütteln mit dem geschmolzenen Aetzkali in Berührung. Man kann dabei wahrnehmen, wie nach einigen Minuten ein neues, festeres Kalisalz entsteht. Nimmt man jetzt die Schmelze in Wasser auf, filtrirt von etwas Ungelöstem ab und schüttelt das Filtrat nach dem Ansäuern mit Aether aus, so nimmt dieser die gefällten Flocken auf und hinterlässt eine rothbraune Kruste, die man aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Gelbbraune Blättchen, die bei 200° sintern, bei 202—203° schmelzen; leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$.

Procente: C 76.19, H 4.76.

Gef. » » 75.86, » 4.87.

Northebenoljodhydrin, $(HO)_2 . C_{16}H_{11}OJ$.

Dass der vorbeschriebene Körper als Northebenol anzusprechen ist, beweist sein Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1.7). Ohne dass Jodmethyl entwickelt wird — wie nach Zeisel sich feststellen liess — verwandelt sich der Körper dabei in schöne, rothbraune Säulen, welche in Eisessig schwer löslich sind und zur Reinigung damit extrahirt wurden. Dieselben fangen schon gegen 200° an zu sintern, sind aber erst gegen 270° völlig zersetzt. In Alkohol sind sie leicht löslich.

Eben dasselbe Product entsteht nun auch glatt aus Thebenol. Zur Darstellung in grösserer Menge werden zweckmässig 5 g desselben in 40 ccm Eisessig gelöst, 40 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96) zugefügt und im Glycerinbad zum Sieden erhitzt. Nach ca. einer halben Stunde erfüllt sich die Flüssigkeit mit prächtigen, rothbraunen Krystallen, die sich mit dem aus Northebenol erhaltenen Product identisch erwiesen. Sie wurden erst mit Eisessig, dann mit Benzol ausgekocht. Der Körper ist in Alkali löslich und wird durch Säuren wieder gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}O_3J$.

	Procente:	C 50.52,	H 3.42,	J 33.4.
Gef.	»	» 49.3, 49.9,	» 3.0, 3.2,	» 33.07.

Destillation von Thebenol über Zinkstaub.

Wird Thebenol, in Quantitäten von 1-2 g, über Zinkstaub im Wasserstoffstrom destillirt, so entsteht eine bald krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Die Substanz wurde auf Thon getrocknet und bestand dann aus schwach gefärbten Blättchen. Letztere wurden mit etwas Natrium erhitzt, das erstarrte Destillat wieder auf Thon gestrichen und dann in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich schöne, irisirende Blättchen aus, welche bei 135—140° schmolzen. Dieselben lieferten, in warmer alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt, sofort ein schwerlösliches, aus rothbraunen Nädelchen bestehendes Pikrat vom Schmelzpunkt 218—220°. Die Analyse desselben führte zur Formel $C_{16}H_{10}.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}.C_6H_3O.(NO_2)_3$.

	Procente:	C 61.25,	H 3.04.
Gef.	»	» 61.67,	» 3.31.

Die Analysenzahlen, sowie die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes und seines Pikrats lassen keinen Zweifel daran, dass in demselben Pyren vorliegt. Der Schmelzpunkt desselben liegt allerdings etwas höher, als ich ihn beobachtete. Bamberger und Philip [1]) fanden ihn bei 144°, Gräbe [2]) bei 140—142°. Die geringen Substanzmengen, welche ich in Händen hatte, liessen eine weitere Reinigung nicht zu. Das ganz reine Pikrat schmilzt ebenfalls einige Grade höher, nämlich bei 222°; doch hat bei letzterem Bamberger auch sehr oft einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt beobachtet.

Erhitzen von Thebenol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

5 Röhren mit je 1 g Thebenol, ½ g rothem Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96 sp. G.) wurden 3—4 Stunden auf 220° erhitzt. In dem Reactionsproduct waren Oeltropfen sichtbar, welche

[1]) Ann. Chem. Pharm. 240, 147.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 158, 228.

auf der Säure schwammen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung nach einander mit Soda, Natriumthiosulfat und Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten hinterblieb ein grünlich fluorescirendes Oel, welches im Geruch etwas an Diphenylmethan erinnerte. Beim Fractioniren über Natrium destillirte die Hauptmenge zwischen 290—310°; die zuletzt übergehenden Tropfen erstarrten bald. Auf Thon gestrichen und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden wieder Blättchen erhalten, welche anscheinend noch nicht ganz rein waren und gegen 135° schmolzen. Das daraus dargestellte Pikrat zeigte den Schmp. 218—219° und zeigte sich völlig identisch mit dem oben beschriebenen Präparat.

Die Fraction 290—330° wurde nochmals destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen 290—310° überging. Gegen 300° zeigte sich im Sieden eine gewisse Constanz; die bei dieser Temperatur übergehenden Tropfen, welche mit Pikrinsäure keine Fällung ergaben, wurden analysirt.

Gef. Procente: C 89.3, H 10.9.

Da sich für Pyren $C_{16}H_{10}$ 95.05 pCt. C und 4.95 pCt. H berechnen, so scheinen in dem Oel höhere Hydrirungsproducte vorzuliegen.

Einwirkung von Kalilauge auf Thebaïnmethyljodid.

Thebaïn wurde nach der von Howard[1]) angegebenen Methode mit Methylalkohol und Jodmethyl unter Rückfluss gekocht und der nach dem Abdestilliren verbleibende Rückstand aus Wasser krystallisirt. Die Krystalle bestanden aus langen, filzigen Nadeln, die rein weiss waren, während aus Alkohol compactere Krystalle von gelblicher Farbe erhalten werden.

Ein Theil des Jodmethylats wurde nach den Angaben von Roser und Howard mit Silberhydroxyd behandelt. Da es sich herausstellte, dass die Aminentwickelung schneller und stärker von Statten geht, wenn das Thebainmethyljodid direct mit Kalilauge erhitzt wird, so wurden jedesmal 5 g Substanz mit einer reichlichen Menge 30-procentiger Kalilauge so lange destillirt, als das Destillat noch stark alkalisch reagirte. Das Amin wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, und diese Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die Ausbeute betrug aus 50 g Thebaïn etwa 7 g salzsaures Amin, während die Theorie 15.2 g verlangt.

Das Salz war nach dem Trocknen auf Thon rein weiss und vollkommen luftbeständig, wodurch es sich ganz wesentlich vom stark hygroskopischen salzsauren Trimethylamin unterscheidet. Auf einem Uhrglas mit Kalilauge übergossen, entwickelte sich starker Amingeruch

---

[1]) Diese Berichte 17, 527.

unter gleichzeitigem Ausscheiden einzelner Oeltropfen, die indess schon nach kurzer Zeit verschwanden. Das Salz ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Löst man es in wenig Wasser und fügt absoluten Alkohol hinzu, so entsteht sehr bald ein Brei schöner Krystalle, welche die Form sechsseitiger Täfelchen besitzen. Durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung im Exsiccator erhält man prachtvoll ausgebildete Krystallkrusten.

Das Salz beginnt bei 280° langsam zu sintern und zersetzt sich ziemlich scharf bei 300°.

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2.2HCl$.

Procente:	C 38.10,	H 9.52,	Cl 37.55.
Gef. »	» 38.28,	» 9.69,	» 37.07.

Platinsalz. Fügt man zu der schwach erwärmten, concentrirten Lösung des salzsauren Amins Platinchlorid, so scheiden sich sehr schnell goldgelbe Krystallblättchen ab, die unter dem Mikroskop die Form unregelmässiger, vierseitiger Säulen haben, welche durch Domen abgeschlossen sind. Zuweilen rücken diese Domen so nahe aneinander, dass die Krystalle das Aussehen von Oktaëdern haben.

Lässt man das Salz aus etwas verdünnter, heisser Lösung langsam krystallisiren, so erkennt man schon mit blossem Auge rechtwinklige, vierseitige Tafeln, die meist doppelt so lang wie breit, selten quadratisch sind und der Form nach Ziegelsteinen gleichen.

Das Salz beginnt bei 245° zu sintern und ist bei 252° vollständig zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2 . H_2PtCl_6$.

Procente:	Pt 37.35,	C 13.63,	H 3.41.
Gef. »	» 37.14,	» 14.01,	» 3.69.

Goldsalz. Goldchlorid fällt aus der concentrirten Lösung des salzsauren Amins gelbe Flocken, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und sich langsam in schönen, goldgelben Krystallen abscheiden. Letztere bestehen vorzugsweise aus rhombischen Tafeln, neben welchen auch Nädelchen auftreten. Das Salz beginnt bei 170° zu sintern und ist bei 205° vollständig zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2 . 2HAuCl_4$.

Procente:	Au 49.46.
Gef. »	» 49.57.

Synthese des Tetramethyläthylendiaminchlorhydrates.

$(CH_3)_2N . C_2H_4 . N(CH_3)_2 . 2HCl$.

Zwei Moleküle reines Dimethylamin wurden in absolut alkoholischer Lösung mit einem Molekül Aethylenbromid im Schiessrohr während drei Stunden auf 100° erhitzt. Im Rohr befand sich eine weisse Krystallmasse, die mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, um sie vom etwa vorhandenem bromwasserstoffsaurem Dimethylamin zu befreien

Da das so gereinigte Product neben dem erwarteten Bromhydrat noch die quaternäre Verbindung

$$(CH_3)_2\underset{\substack{\cdot\\ Br}}{N}<\substack{C_2H_4\\ C_2H_4}>\underset{\substack{\cdot\\ Br}}{N}(CH_3)_2$$

enthalten konnte, so wurde zur Trennung von derselben das Product mit Kalilauge destillirt. Das übergehende Amin wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, und diese Lösung zur Syrupconsistenz eingedampft. Das Salz schied sich in Krystallkrusten ab, welche aus tafelförmigen Blättchen zusammengesetzt waren; in wenig Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol versetzt, erhielt man bei langsamer Ausscheidung sechsseitige Blättchen, bei schneller Krystallisation aber Nadeln. Bei 280° beginnt das Salz zu sintern und zersetzt sich bei 300°.

Das Salz ist also mit dem Chlorhydrat der Spaltbase völlig identisch. Zum weiteren Vergleich wurde noch die Platinverbindung bereitet, welche den Schmelzpunkt 252° und die oben beschriebenen, charakteristischen Krystallformen aufwies.

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2 . H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 37.35.

Gef. » » 37.18.

Das Aurat bestand aus rhombischen Tafeln, die sich ebenfalls mit dem Goldsalz der Spaltbase identisch erwiesen.

Martin Freund und Ernst Göbel[1]).

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thebaïn.

I. Stickstofffreies Spaltungsproduct.

Acetylthebaol, $C_{18}H_{16}O_4$.

50 g Thebaïn, 5 g Natriumacetat und 150 ccm Essigsäureanhydrid wurden 7—8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Essigsäureanhydrid (A) dann abdestillirt und nach unten beschriebener Weise weiter untersucht. Der Rückstand, eine braune, ölige Masse, wurde in Wasser gegossen, in welchem er nach einigem Stehen erstarrte; die überstehende, essigsaure Flüssigkeit (B) wurde hierauf abgegossen und zur Verarbeitung auf Basen bei Seite gestellt, der Rückstand mit wenig Alkohol angerieben, auf Thon gebracht, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle, welche zur weiteren Verarbeitung auf Chinon rein genug sind, entwickeln, mit Natronkalk erhitzt, noch Ammoniak. Zur Reinigung wurde das Product in kleinen Portionen mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis es als braunes Oel in derselben suspendirt war. Nach dem Erkalten der

[1]) vergl. Ernst Göbel, Ueber Thebaïn, Inaug.-Dissert., Berlin 1896.

Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure von der erstarrten, harten Masse abgegossen und letztere aus Alkohol umkrystallisirt. 50 g Thebaïn lieferten so ca. 25 g Acetylthebaol.

Obwohl nun das auf diese Weise gereinigte Product unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich erschien und auch nach häufigem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln denselben Schmelzpunkt zeigte, so gab es doch, mit Natronkalk erhitzt, eine allerdings sehr schwache Andeutung von Ammoniak.

Das Acetylthebaol bildet weisse, glänzende, unregelmässig geformte Blättchen, die in Alkali unlöslich sind. Sie lösen sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, schwer in Ligroïn, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung ist bräunlich, mit blauer Fluorescenz. Das Acetylthebaol schmilzt bei 118—122°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$.

Procente:	C 72.97,	H 5,41,	2 OCH_3 20.94.
Gef. »	» 72.56, 72.61,	» 5.56, 5.67,	» 20.41.

II. Stickstoffhaltiges Spaltungsproduct.

Methyloxäthylamin, $CH_3 . NH . CH_2 . CH_2 . OH$.

Das abdestillirte Essigsäureanhydrid (A) wurde mit Wasser zersetzt und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure eingedampft, wobei jedoch kein nennenswerther Rückstand verblieb.

Dagegen trat starker Amingeruch auf, als die bei der Darstellung des Acetylthebaols entfallenden, essigsauren Mutterlaugen (B) nach Uebersättigen mit Natronlauge destillirt wurden. Unter Vorlage von Salzsäure und öfterem Ersatz des verdampfenden Wassers wurde die Destillation so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr basisch reagirte.

Da das chlorwasserstoffsaure Destillat beim Eindampfen einen nicht krystallisirbaren, braunen Syrup hinterliess, so wurde dasselbe direct auf das Goldsalz verarbeitet, indem man soweit eindampfte, dass nach Zusatz von Goldchlorid beim Erkalten Krystallisation eintrat. Die gut ausgebildeten, gelben Prismen wurden auf Thon getrocknet und einmal aus heissem Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Sie schmelzen dann bei 145—147°. Die Ausbeute ist sehr gut. Das bei 100° getrocknete Goldsalz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_3H_9NO.HAuCl_4$.

Procente:	Au 47.96,	C 8.67,	H 2.41.
Gef. »	» 47.33,	» 8.76,	» 2.77.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass die vorliegende Substanz das Aurat des Methyl-β-oxäthylamins ist. Knorr[1]) hat für das

[1]) Diese Berichte 22, 2081.

Goldsalz des synthetisch aus Methylamin und Aethylenchlorhydrin dargestellten Amins den Schmelzpunkt bei 110—120° beobachtet. Wahrscheinlich lässt sich aber die Base auf diesem Wege nicht ganz rein erhalten.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thebaïnmethyljodid.

Acetylthebaol.

10 g Thebaïnmethyljodid, 100 ccm Essigsäureanhydrid wurden am Rückflusskühler erhitzt bis zur Lösung der Substanz. Dann wurden $3^1/_2$ g Silberacetat hinzugesetzt und 2 Stunden gekocht. Die Lösung färbt sich schwarzbraun, und es scheidet sich Jodsilber ab. Dieses wurde abfiltrirt, das Essigsäureanhydrid abdestillirt und letzteres — wie unten beschrieben — auf Amin verarbeitet.

Der Rückstand, eine braune harzige Masse, wurde in kaltes Wasser gegossen, in welchem er erstarrt.

Nach dem Abgiessen des Wassers wurde das Product mit wenig Alkohol zur Entfernung der harzigen Bestandtheile erwärmt und auf Thon gebracht. In heissem Alkohol gelöst, schieden sich beim Erkalten weisse, glänzende Blättchen ab. Von diesen Krystallen erschienen einige unter dem Mikroskop als kleine Tafeln, die auf zwei Seiten rund, nach vorn und hinten scharf zugespitzt waren; der grössere Theil der Krystalle aber war sehr unregelmässig geformt und liess sich vielleicht mit dem Querschnitt eines Beiles vergleichen.

Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 118—120° gefunden, und auch die übrigen Eigenschaften wiesen darauf hin, dass der erhaltene Körper mit Acetylthebaol identisch ist.

Dimethyloxäthylamin-Goldsalz,
$(CH_3)_2N . CH_2 . CH_2 . OH . HCl . AuCl_3$.

Das abdestillirte Essigsäureanhydrid wurde mit Salzsäure und Wasser zerlegt und eingedampft. Es bleibt ein rothbrauner Syrup zurück, der mit Goldchloridlösung versetzt, sofort lange, dünne, gelbe Prismen abscheidet. Diese wurden auf Thon gebracht und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 195°, nachdem sie schon bei 193° gesintert sind.

Zwei Goldbestimmungen ergaben zunächst 46.37 und 46.38 pCt.

Das Goldsalz schien sich beim Umkrystallisiren theilweise zersetzt zu haben. Es wurde daher nochmals vorsichtig durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht. Die so gewonnenen Krystalle wurden analysirt:

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}NO . HCl . AuCl_3$.

Proc.: Au 45.9, C 11.2, H 2.8.

Gef. » » 45.7, » 11.1, » 3.12.

Der oben erwähnte wässrige Abguss vom Acetylthebaol lieferte, mit Natronlauge destillirt, ebenfalls Dimethyloxäthylamin.

Thebaol, $C_{16}H_{14}O_3$.

Acetylthebaol wurde in Alkohol gelöst und Natriumäthylat in nicht zu grossem Ueberschusse zugegeben. Der Alkohol wurde zum grössten Theil verdampft und der bräunliche Rückstand mit Wasser übergossen, in welchem er sich leicht löst. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure scheidet sich ein braunes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Sämmtliche Operationen werden schnell hintereinander und, um Luftzutritt möglichst zu vermeiden, in einem Kolben ausgeführt. Beim allmählichen Verdunsten des Aethers scheiden sich durchsichtige, bräunliche, derbe Nadeln ab. Durch Krystallisation aus heissem Ligroïn wurden fast centimeterlange, dicke, schön ausgebildete, rhombische, dunkelbraune Krystalle gewonnen. Aus heissem Eisessig scheidet sich die Substanz zum Theil in regelmässigen, rhombischen Tafeln, zum Theil auch in quadratischen Säulen ab.

Das Thebaol ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Eisessig und Ligroïn. Es schmilzt bei 94°, ohne sich zu zersetzen. Die Thebaolkrystalle lösen sich, wenn auch schwer, in verdünnter, heisser Natronlauge. Die alkalische Lösung zersetzt sich schnell. Das Thebaol lässt sich sehr leicht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylthebaol zurückverwandeln.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$.

Procente:	C 75.59,	H 5.51,	2 (OCH_3)	24.4.
Gef. »	» 75.3,	» 5.93,	»	23.84.

Bromacetylthebaol, $C_{18}H_{14}O_4Br_2$.

2 g Acetylthebaol wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und die berechnete Menge Brom (2 g) in Chloroformlösung allmählich zugegeben, wobei unter Erwärmung Bromwasserstoffentwickelung eintritt. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt ein weisser Krystallbrei zurück, der mit Alkohol ausgekocht und nach dem Trocknen auf Thon mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Weisse, glänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln erscheinen.

Schmelzpunkt 179°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Br_2$.

Procente:	C 47.8,	H 3.47,	Br 35.24.
Gef. »	» 47.28,	» 3.08,	» 34.72.

Destillation des Thebaols über Zinkstaub.

Je 2 g Thebaol wurden mit der zehnfachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrom in üblicher Weise destillirt. Hat man die Operation

richtig geleitet, so erhält man ein dunkelgelbes Oel, das beim Stehen erstarrt. Auf Thon getrocknet, besteht die Substanz aus glänzenden Blättchen, die nach mehrfachem Umkrystallisiren gegen 97° schmolzen. Wenn auch der exacte Schmelzpunkt des Phenanthrens nicht ganz erreicht wurde, so ist es doch unzweifelhaft, dass wir diesen Kohlenwasserstoff in Händen hatten.

Acetylthebaolchinon, $C_{18}H_{14}O_6$.

10 g Acetylthebaol wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und allmählich 12 g Chromsäureanhydrid, in wenig Wasser und 20 ccm Eisessig gelöst, hinzugegeben. Die Lösung färbt sich dabei tiefbraun und kocht unter Gasentwickelung auf. Nachdem alle Chromsäure zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit in eine Porcellanschale gegossen. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker, gelber Krystallbrei ab, der auf Thon gebracht und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Ausbeute $5\frac{1}{2}$ g.

Gelbe, filzige Nadeln, die bei 203° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig und Chloroform löslich. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit tiefgrüner, in concentrirter Salpetersäure mit brauner Farbe und werden durch Wasser wieder ausgefällt. Sie geben mit gewöhnlichem Toluol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung, die nach dem Verdünnen mit Wasser mit violetter Farbe in Aether geht (Laubenheimer'sche Reaction)[1]). Die Bamberger'sche Reaction[2]) dagegen zeigt das Acetylthebaolchinon ebenso wenig wie das Thebaolchinon; fügt man zur heissen, alkoholischen Lösung Kalilauge, so tritt in beiden Fällen die intensiv blaue Farbe des Thebaolchinonkaliums auf, welche beim Schütteln nicht verschwindet. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine olivgrüne Färbung[3]). Das Acetylthebaolchinon löst sich, allerdings sehr schwer, in Natriumbisulfit.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_6$.

Procente:	C	66.25,	H 4.29,
Gef.	»	» 66.42, 65.99,	» 4.98, 4.61.

Eine Methoxylbestimmung erwies, dass durch den Oxydationsprocess die beiden Methoxylgruppen des Acetylthebaols nicht in Mitleidenschaft gezogen waren:

Analyse: Ber. für 2 (OCH_3).

Procente:	OCH_3	19.00,
Gef.	»	» 18.61.

Wird Acetylthebaol fein zerrieben in Wasser suspendirt und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in der Kälte mit Permanganatlösung

[1]) Diese Berichte **17**, 1338. [2]) Diese Berichte **18**, 865.
[3]) Bamberger, Ann. Chem. Pharm. **284**, 65.

geschüttelt, so geht es ebenfalls in das Chinon vom Schmelzpunkt 203° über.

Thebaolchinon, $C_{16}H_{12}O_5$.

Wird Acetylthebaolchinon mit Alkohol übergossen, Natriumäthylatlösung hinzugegeben und kurze Zeit digerirt, so verschwinden die gelben Krystalle; die Lösung wird blau und erfüllt sich mit einem dunkelblauen Pulver, dem Natriumsalz des Thebaolchinons, welches zuweilen in feinen Nadeln, zumeist aber amorph erhalten wurde. Bei Zusatz von Salzsäure wird das Natriumsalz in eine rothbraune, krystallinische Masse verwandelt. Dieselbe wurde abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Unter dem Mikroskop zeigen sich gelbbraune, glänzende, schön ausgebildete, quadratische Tafeln, die bei 233° schmelzen. Das Thebaolchinon ist ziemlich schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, noch schwerer in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit tiefgrüner Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_5$.

Procente: C 67.31, H 4.36.

Gef. » » 67.73, » 4.23.

Methoxylbestimmung: Für 2 (OCH_3): Ber. 21.83, gef. 21 pCt.

Bromacetylthebaolchinon, $C_{18}H_{13}O_6Br$.

Acetylthebaolchinon wurde in Chloroform gelöst und Brom in Chloroformlösung hinzugegeben. Es tritt sofort Rothfärbung und Erwärmung ein. Die Lösung wurde dann 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein rothes Pulver abgeschieden, das auf Thon getrocknet wurde. Es ist sehr schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Aether, Benzol, leicht löslich in heissem Nitrobenzol.

Das rothe Pulver wurde zunächst mit Eisessig ausgekocht und dann aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Lange, rothe, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 310° liegt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}O_6Br$.

Procente: Br 19.75.

Gef. » » 20.16.

Condensation des Acetylthebaolchinons mit *o*-Toluylendiamin.

$C_{18}H_{14}O_4 . C_7H_6N_2$.

2½ g *o*-Toluylendiaminchlorhydrat (1 : 3 : 4) wurden in wenig Wasser gelöst und mit starker Natronlauge die freie Base ausgefällt. Letztere wurde auf Thon getrocknet, dann in Alkohol gelöst und zu der Lösung von 3 g Acetylthebaolchinon in 50 ccm Eisessig hinzugegeben. Es fällt sofort ein Brei hellgelber, langer Nadeln aus, die abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Sie färben sich

durch conc. Salzsäure sofort charakteristisch purpurroth und lösen sich mit prachtvoll blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt der Nadeln wurde bei 201—203° gefunden.

Der Körper wurde bei 110° getrocknet und analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{20}O_4N_2$.

Procente: C 72.81, H 4.85, N 6.8.

Gef. » » 72.87, » 4.98, » 7.06.

Condensation des Thebaolchinons mit *o*-Toluylendiamin. $C_{16}H_{12}O_3 . C_7H_6N_2$.

1 g Thebaolchinon wurde in Eisessig heiss gelöst und die berechnete Menge Toluylendiamin in alkoholischer Lösung zugefügt. Beim Erkalten fällt der erwartete Phenanthrazinkörper in gelben Flocken aus. Derselbe ist schwer löslich in Eisessig und krystallisirt daraus schlecht; vereinzelt wurden übereinandergehäufte Blättchen beobachtet. Er färbt sich ebenfalls durch conc. Salzsäure sofort purpurroth und löst sich mit blauer Farbe in conc. Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{18}O_3N_2$.

Procente: N 7.57.

Gef. » » 8.06.

Oxydation des Thebaolchinons mit Kaliumpermanganat.

Je 2 g Thebaolchinon wurden mit circa 50 ccm Wasser sehr fein angerieben, 5 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.2 zugesetzt und 10 g Kaliumpermanganat in vierprocentiger Lösung allmählich unter beständigem Rühren bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Zuletzt kann man die Oxydation durch gelindes Anwärmen etwas beschleunigen. Das angesäuerte, schwach gefärbte Filtrat dampft man bis auf die Hälfte seines Volumens ein, sättigt es mit Ammonsulfat und schüttelt einige Male mit Aether aus. Letzterer hinterlässt ein Oel, welches beim Anreiben gewöhnlich krystallinisch erstarrt. Die auf Thon getrockneten Krystalle werden in etwas Wasser gelöst und mit Kaliumpermanganat noch so lange versetzt, als letzteres momentan entfärbt wird. Das Filtrat wird stark eingedampft und mit Salzsäure versetzt, wobei sich alsbald Krystalle absondern, welche, nochmals in wenig heissem Wasser gelöst, sich in Form weisser, langgestreckter, flacher Tafeln abscheiden. Dieselben sind oft zugespitzt und gewöhnlich centrisch zu morgensternartigen Gebilden angeordnet. Die Säure beginnt bei 160° merklich zu sintern, schmilzt aber bei schnellem Erhitzen erst gegen 168—170° unter Aufschäumen zusammen. Beim Abkühlen erstarrt die geschmolzene Masse strahlig-krystallinisch und wird zwischen 93—96° wieder flüssig. Beim Erhitzen mit Resorcin entstand eine Schmelze, welche sich in alkalischem Wasser mit starker

Fluorescenz löste und darauf hinwies, dass in dem Körper eine substituirte Phtalsäure vorliegt. Da Mono- oder Dimethoxylphtalsäure vorliegen konnte und die analytischen Werthe für diese beiden nahe bei einander liegen, so wurde das Silbersalz zur Analyse gebracht. Letzteres fällt, wenn man Silbernitrat und die schwach ammoniakalische Lösung der Säure heiss mischt, in weissen Blättchen aus, die gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $(CH_3O)C_6H_3(COOAg)_2$

Procente: Ag 52.68.

Gef. » » 52.76.

Die Verbindung ist demzufolge eine Monomethoxylphtalsäure, von welcher zwei Isomere möglich und auch bekannt sind. Auf Grund der Reactionen und der Löslichkeitsverhältnisse ist eine Unterscheidung unmöglich; beide geben mit Eisenchlorid eine gelbe, in viel Wasser lösliche Fällung, die Silbersalze sind krystallinisch und beinahe unlöslich, mit Bleiacetat geben sie einen flockigen, unlöslichen Niederschlag, mit Chlorbaryum eine pulvrige, schwerlösliche Fällung. Dieses Verhalten zeigt auch vorliegende Substanz. Auch ist dieselbe in Alkohol und Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem etwas schwerer löslich, während sie von Chloroform und Benzol sehr wenig aufgenommen wird. Eine Unterscheidung der zwei Methoxylphtalsäuren ist nur möglich auf Grund ihrer Schmelzpunkte. Die 1,2,4-Verbindung ist von Schall[1]) hergestellt worden und schmilzt bei 138—144°, indem sie in ihr Anhydrid übergeht, dessen Schmelzpunkt bei 93—94° liegt. Die Orthomethoxylphtalsäure, welche Jacobsen[2]) beschrieben hat, schmilzt nach dessen Angabe bei 160°. Wir haben den Schmelzpunkt, wie erwähnt, etwas höher beobachtet und auch gefunden, dass die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz — das Anhydrid — gegen 93—95° (Jacobsen 87°) flüssig wird. Ich war leider vorläufig nicht in der Lage, das Präparat mit der synthetischen Säure vergleichen zu können[3]), zweifle aber nicht daran, dass in ihm die Orthomethoxylphtalsäure vorliegt.

Frankfurt a. M., Chem. Laborat. des physikalischen Vereins.

[1]) Diese Berichte **12**, 829. [2]) Diese Berichte **16**, 1964.

[3]) Hr. Prof. Bernthsen hatte die Güte, mir etwas von dem sauren Kaliumsalz der *o*-Oxyphtalsäure zu senden, welches ich in die Methoxyverbindung überzuführen versucht habe. Doch scheint die orthoständige Carboxylgruppe der Methylirung des Phenolhydroxyls in ähnlicher Weise hinderlich zu sein, wie dies v. Kostanecki für eine benachbarte Carbonylgruppe nachgewiesen hat. (Vergl. diese Berichte **26**, 71 und Tahara, diese Berichte **24**, 2459.)

244. A. Hantzsch und F. Mollwo Perkin. Zur Kenntniss der Diazoamidoverbindungen.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Diazoamidokörper sind bekanntlich so vielfach und genau untersucht worden, dass durch ihr erneutes Studium kaum neue Thatsachen zu erwarten gewesen wären. Indess konnten auch bei diesen Diazoverbindungen einige auffallende Erscheinungen nachgewiesen werden. Gewisse Diazoamidokörper von asymmetrischer Structurformel lassen sich nicht nur in der constant und hochschmelzenden Form, sondern auch in Gestalt viel tiefer und unscharf schmelzender Producte von gleicher Zusammensetzung und gleichem chemischen Verhalten gewinnen. Diese Erscheinungen dürften vielleicht, da andere Erklärungsmöglichkeiten entweder völlig ausgeschlossen oder wenigstens weniger wahrscheinlich gemacht werden konnten, vielleicht in Zusammenhang zu bringen sein mit den beiden »tautomeren« Formeln

$$R_1.N:N.NHR_2 \quad \text{und} \quad R_1NH.N:N.R_2 .$$

Ueber die Bildung und das Verhalten dieser »Modificationen«, wie sie unter aller Reserve der Kürze halber bezeichnet werden mögen, giebt die folgende Mittheilung Auskunft.

Die Diazoamidokörper von asymmetrischer Structurformel wurden stets nach der bekannten Methode von Griess aus Diazoniumsalzen und Aminen erhalten, wobei erstere theils durch Diazotiren in wässriger Lösung dargestellt und direct combinirt, theils aber vorher auch in reinem Zustande abgeschieden und erst dann weiter verarbeitet wurden. Die Reaction wurde meist, wie üblich in wässrig-essigsaurer Lösung, bisweilen aber auch, um den Diazoamidokörper langsamer abzuscheiden, mit einer äthyl- oder methyl-alkoholischen Lösung der Diazoniumchloride oder Bromide vorgenommen; in allen Fällen aber wurde auf 0^0, häufig auch unter 0^0, bis zu -15^0 abgekühlt, wobei die Temperatur der Mischung während der Reaction nur um $3-4^0$ stieg. Die Diazoamidokörper wurden gewöhnlich durch Zusatz von Eiswasser vollständig ausgefällt, und dann durch Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Wasser oder durch Behandeln mit lauwarmem Petroläther gereinigt bezw. in Fractionen zerlegt.

Die hierbei etwa eintretenden Veränderungen wurden stets durch Bestimmung der Schmelzpunkte verfolgt. Hierbei constatirten wir zunächst in verschiedenen Fällen, dass die in der Literatur vorhandenen Schmelzpunktsangaben über Diazoamidokörper häufig nicht unerheblich von den Schmelzpunkten abweichen, welche man durch wiederholte »Reinigung« nach dem oben angegebenen Verfahren erhält. So liegt der constante Schmelzpunkt des Diazobenzolamido-*p*-toluols,

wie auch Bamberger[1]) fand, nicht bei 85°, sondern bei 90—91°, der des Monobromdiazoamidobenzols, von verschiedenen Beobachtern zu 90° angegeben, ist von Bamberger auf 103°, von uns sogar auf 104—105° gebracht worden; *m*-*p*-Dinitrodiazoamidobenzol schmilzt nach Meldola und Streatfeild[2]) bei 213°; wir beobachteten wiederholt stets 223—224°, und selbst bei sehr langsamem Anwärmen immer noch 220°.

Diese Differenzen werden zum Theil dadurch erklärlich, dass sich manche Diazoamidokörper nur schwer reinigen lassen; zum anderen Theil schien aber dieses Schwanken des Schmelzpunktes doch nicht ohne weiteres durch mangelhafte »Analysenreinheit« der Präparate verursacht zu sein. Wir haben daher zunächst diese Verhältnisse möglichst genau verfolgt.

Als erstes Versuchsobject haben wir den Monobromkörper gewählt und zwar deshalb, weil bei dieser Substanz durch die Brombestimmung die Reinheit der Präparate besonders scharf analytisch controllirt werden konnte.

Versuche mit *p*-Bromdiazoamidobenzol.

Sowohl aus *p*-Bromdiazoniumchlorid und Anilin als auch aus Diazoniumchlorid und *p*-Bromanilin entstand in den weitaus meisten Fällen das normale, leicht auf den Schmp. 104—105° zu bringende Bromdiazoamidobenzol. Wir beschreiben von den zahllosen von uns angestellten normal verlaufenden Versuchen nur einen einzigen, willkürlich herausgegriffenen:

0.6 g *p*-Bromdiazoniumchlorid wurden in wenig Methylalkohol gelöst, auf etwa 0° bis —5° abgekühlt, und mit einer gleichfalls abgekühlten methylalkoholischen Lösung von 0.5 g Anilin versetzt. Auf Zusatz von etwas Wasser entstand ein hellgelber Niederschlag, der abfiltrirt, mit verdünntem Methylalkohol gut ausgewaschen und aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Hierbei wurden schön hellgelbe Krystalle von Schmp. 101—102° erhalten, welche nach dem nochmaligen Umkrystallisiren aus heissem Ligroin den Schmp. 104—105° besassen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Br$.

Procente: C 52.17, H 3.62, Br 28.99.

Gef. » » 52.34, » 3.67, » 28.85.

Die »abnorme Modification« entstand bei etwa einem Viertel der Versuche und zwar merkwürdiger Weise anscheinend unter gleichen Bedingungen, also ohne direct nachweisbare Ursache. Sie entstand ferner auch nach beiden Combinationsmethoden.

$BrC_6H_4N_2Cl + NH_2.C_6H_5$ und $C_6H_5N_2Cl + NH_2.C_6H_4Br$,

nach der letzteren Reaction jedoch seltener. Da zudem die erstere stets glatt verläuft, die letztere aber bisweilen durch die später zu

[1]) Diese Berichte 28, 839. [2]) Journ. Chem. Soc. 55, 416.

besprechende Bildung von Dibromdiazoamidobenzol complicirt wird, so sollen die nach dem ersteren Schema ausgeführten Versuche zuerst und zwar ausführlicher beschrieben werden.

A. Abnormes Bromdiazoamidobenzol aus Bromdiazoniumbromid und Anilin.

a) Indirect durch Diazotirung von *p*-Bromanilin in wässriger Lösung und Combination mit Anilin in verdünnt essigsaurer Lösung.

Versuch I. 5 g *p*-Bromanilin wurden in einem Gemisch von 12 g conc. Salzsäure und 50 — 70 ccm Wasser gelöst, mit 2.4 g Natriumnitrit diazotirt und bei 0° mit einer Lösung von 3 g Anilin in 4.4 conc. Salzsäure, sodann mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumacetat versetzt. Hierdurch entstand eine halbfeste, klebrige Masse, die nach Hinzufügen von 20—30 ccm Alkohol rasch hart und sandig wurde. Ihre Menge betrug nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und verdünntem Alkohol 7.5 g (d. i. 93 pCt. der Theorie. Sie schmolz unscharf zwischen 79—87°. Durch heisses Ligroin wurde sie in zwei Fractionen zerlegt; die erste (A) schmolz bei 80—83°, die zweite (B) bei 87°.

Fraction (A) (Schmp. 80—83°) wurde wieder durch Ligroin in zwei Fractionen gespalten: a_1 vom Schmp. 103°, und a_2 vom Schmp. 85 — 91°. Die Fraction a_2 wurde ebenso in gleicher Weise nochmals in zwei Fractionen zerlegt: Schmp. von α_1 85°, von α_2 98°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Br$.	Gef. in α_1	in α_1	in B.
C 52.17,	52.19,	—	—
H 3.62,	3.84,	—	—
N 15.22,	—	—	15.53,
Br 28.99,	—	29.26,	28.96, 29.25.

Versuch II. Das Monobromdiazoamidobenzol wurde durch portionenweisen Zusatz des Natriumacetats von vornherein in zwei gesonderten Fractionen ausgefällt.

Fraction A, von helloranger Farbe, zuerst klebrig, aber allmählich erhärtend, schmolz dann bei 95—99°. Die Hälfte derselben, aus Ligroïn umkrystallisirt, schmolz bei 99—101°, die andere Hälfte aus Methylalkohol krystallisirt, bei 95°.

Fraction B, aus einem sandigen dunkel orangefarbenen Pulver vom Schmp. 85—91° bestehend, wurde ebenfalls durch Methylalkohol in zwei Fractionen zerlegt. α_1 vom Schmp. 78—81°, α_2 vom Schmp. 77—85°. Fraction α_2 aus heissem Ligroïn umkrystallisirt, erhöhte den Schmp. auf 97—101°. Fraction α_1 vom Schmp. 78—81° wurde vollständig analysirt.

Ber. Procente:	C 52.17,	H 3.62,	N 15.22,	Br 28.99.
Gef. »	» 52.35,	» 3.90,	» 15.36,	» 28.66.

Versuch III ergab eine direct bei 79° schmelzende Substanz, welche ohne weiteres analysirt wurde:

Gef. Procente: C 52.53, H 3.73, N 15.32, Br 28.66.

Versuch IV. Das Bromdiazoamidobenzol wurde aus so verdünnter Lösung abgeschieden, dass während seiner Bildung wiederholt filtrirt und fünf verschiedene Fractionen erhalten werden konnten.

1) Schmp. direct	66—75⁰,	aus Methylalkohol	krystallisirt	76—78⁰.
2) » »	68—81⁰,	» »	»	76—78⁰.
3) » »	66—80⁰,	» »	»	65⁰
4) » »	78—86⁰,	» »	»	69—70⁰.
5) » »	77—80⁰,	» »	»	66—70⁰.

Von der Analyse dieser Präparate wurde abgesehen; sie wurden zu den später folgenden Versuchen der Einwirkung des Phenylisocyanats verwandt.

Der Verdacht, die abnorme Modification könne in Folge von Nebenreactionen bei der Diazotirung des Bromanilins entstanden sein, erwies sich als unbegründet. Denn auch

b) direct aus festem Bromdiazoniumsalz und Anilin, und zwar sowohl aus Bromdiazoniumchlorid, als auch aus dem leichter neutral und völlig rein zu erhaltenden Bromdiazoniumbromid, entstand unter gleichen Bedingungen zwar ebenfalls meist das normale, bisweilen aber auch das abnorme, tiefschmelzende Bromdiazoamidobenzol, ebenfalls ohne dass die Entstehungsbedingungen hätten präcisirt werden können.

So wurde, um nur ein Versuchsresultat mitzutheilen, einmal aus Methylalkohollösung direct ein Diazoamidokörper erhalten, dessen erste Fraction bei 64⁰, dessen zweite bei 66⁰ schmolz, und welche, vereint aus Holzgeistlösuug durch Wasser gefällt, eine erste Fällung vom Schmp. 62—65⁰ ergaben. Auch dieses Präparat gab gut stimmende Zahlen für $C_{12}H_{10}N_3Br$.

Analyse: Ber. Procente: Br 28.99, N 15.21.
Gef. » » 28.98, » 15.71.

Die zweite Fällung schmolz auffallender Weise höher, nämlich bei 94—98⁰, nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 101⁰.

Wie schon aus der genauen Beschreibung der abnorm verlaufenden Versuche hervorgeht, ist es bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen, unter welchen diese tiefschmelzende Substanz entsteht, festzustellen. Es scheint keinen Unterschied zu machen, ob man einen Ueberschuss von Diazoniumsalz oder umgekehrt einen Ueberschuss von Aminen anwendet, denn in beiden Fällen entstand zwar meist das normale, bisweilen aber auch das tiefschmelzende Product. Auch scheint es ohne Einfluss zu sein, ob man den Diazoamidokörper aus seiner Lösung augenblicklich mit Wasser ausfällt, oder ob man diese Lösungen erst längere Zeit stehen lässt, wie die folgenden Parallelversuche zeigen.

1) Bromdiazoniumchlorid und Anilin wurde in Methylalkohol-Lösung vermischt und sofort mit Wasser gefällt; es entstand zweimal die normale Substanz, das drittemal eine Substanz vom Schmp. 66—68⁰.

2) Wurde dasselbe Gemisch nach 40 Minuten langem Stehen in Methylalkohol-Lösung mit Wasser ausgefällt, so erhielt ich zweimal die normale, das drittemal aber eine Substanz vom Schmp. 83—86°.

B. Die Reaction zwischen Diazoniumchlorid und Parabromanilin lässt zwar bisweilen ganz ähnliche Erscheinungen hervortreten, jedoch viel weniger scharf; dieselben wurden nämlich dadurch getrübt und verwickelt, dass merkwürdigerweise in den meisten Fällen symmetrisches Dibromdiazoamidobenzol

$$BrC_6H_4 . N_3H . C_6H_4Br$$

in nicht unerheblicher Menge störend auftrat, und zwar sowohl, wenn erst das reine Diazoniumchlorid dargestellt, als auch wenn direct in wässriger Lösung diazotirt wurde. Doch wurde auch hier einige Male das tiefschmelzende Product beobachtet. So entstand z. B. einmal nach der Methode von Griess eine directe Fällung vom Schmp. 70°, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 65° schmolz, und wieder den für Monobromkörper berechneten Bromgehalt aufwies.

Analyse:	Ber. Procente:	Br	28.99.
	Gef. »	»	28.76.

Bei einem anderen Versuch, ebenfalls in methylalkoholischer Lösung ausgeführt, resultirte ein Product vom Schmp. 81°, welches diesen Schmelzpunkt auch nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist und schliesslich aus Petroläther beibehielt.

Die Versuche, bei welchen Dibromdiazoamidobenzol als Nebenproduct erhalten wurde, verliefen ebenfalls äusserlich anscheinend ganz genau wie die oben beschriebenen, sollen aber, weil sie nicht direct auf den Monobromdiazoamidokörper Bezug haben, erst später behandelt werden.

Nach dem Bisherigen steht also sicher fest:

Ausser dem gewöhnlichen Monobromdiazoamidobenzol, welches bei 104—105° schmilzt und gut ausgebildete flache Nadeln von hellgelber bis dunkelgelber Farbe bildet, entstehen bisweilen ohne nachweisbare Ursache und scheinbar unter denselben Bedingungen viel tiefer schmelzende Producte. Dieselben besitzen stets genau die Zusammensetzung des Monobromdiazoamidobenzols, wie durch Zusammenstellung aller Analysen der Producte von verschiedener Darstellung nochmals gezeigt werde:

		C	H	N	Br	
Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Br$.		52.17,	3.62,	15.22	28.99	pCt.
Gef. 1)	Schmp. 85°	52.19	3.84	—	—	pCt.
2)	» 87°	—	—	15.53	28.96	»
3)	» 78—81°	52.65	3.90	15.36	28.66	»
4)	» 79°	52.53	3.73	15.32	—	»
5)	» 65°	—	—	15.71	28.98	»
6)	» 65°	—	—	—	28.76	»

Diese tiefschmelzenden Modificationen besitzen zufolge der kryoskopischen Untersuchung einer Substanz vom Schmp. 65—66° in Benzollösung das einfache Molekulargewicht:

Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Br$. Mol. Gew. 276. Gef. 266, 263.

Sie unterscheiden sich von dem hochschmelzenden Körper im Wesentlichen nur durch ihre sehr beträchtliche, 30—40° betragende Schmelzpunktdifferenz, durch leichtere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit. Sie bilden meist ein sandig-körniges Pulver von dunklerer Farbe; doch ist dieser Habitus nicht wesentlich, denn bisweilen lassen sich auch tiefschmelzende Formen in gut ausgebildeten lichtgelben Krystallen darstellen, die mit organischen Flüssigkeiten rein gelbe Lösungen bilden.

Sehr häufig lösen sie sich in alkoholischem Kali mit tief rother Farbe, während die Substanz vom Schmp. 104° stets eine rein gelbe Lösung ergab. Allein auch dieser anfangs für charakteristisch gehaltene Unterschied besteht thatsächlich nicht; denn es lassen sich auch tiefschmelzende Modificationen darstellen, die sich rein gelb in alkoholischem Kali lösen, wie aus folgenden, von Hrn. Dr. M. Schmiedel wiederholt angestellten Versuchen hervorgeht:

1 Mol. reines, neutrales *p*-Bromdiazoniumchlorid wurde in methylalkoholischer Lösung bei — 10° in eine ebenfalls methylalkoholische Lösung von 2 Mol. Anilin eingetragen; das im Kältegemisch aus der anfangs carminroth, aber rasch gelb gewordenen Lösung auskrystallisirende Monobromdiazoamidobenzol bildete stets ganz lichtgelbe Krystalle von wechselndem Schmelzpunkt, die sich in alkoholischem Kali rein gelb auflösten. Dies galt z. B. auch für ein bei 85—88°, also fast 30° tiefer schmelzendes Product.

Auch umgekehrt löst sich gewöhnliches Diazoamidobenzol, welches ganz rein ebenfalls eine rein gelbe Lösung giebt, bisweilen, obgleich es anscheinend rein ist, in alkoholischem Kali mehr oder minder rothstichig, und zwar selbst nach sehr häufigem Umkrystallisiren. Diese Rothfärbung ist also in allen Fällen auf minimale Mengen von Verunreinigungen zurückzuführen, die wenn sie einmal vorhanden sind, durch Umkrystallisiren kaum entfernt werden können.

Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Schraube, dem wir wegen seiner grossen Erfahrungen auch auf dem Gebiete der Diazoamidokörper die vorliegende Arbeit zur Einsichtnahme zustellten, verdanken wir nachträglich die Kenntniss eines vorzüglichen Mittels zur Reinigung von Diazoamidokörpern: »Umkrystallisiren aus einem mit Kali oder Natron versetzten Aethyl- oder Methyl-Alkohol, wobei ein geringer Wassergehalt unschädlich ist. Es bilden sich mit äquivalenten Mengen Alkali die auch beim Erwärmen sehr beständigen Alkalisalze, welche jedoch (abgesehen von besonderen Fällen, z. B. bei der Diazoamidoverbindung des *p*-Nitranilins) nicht als solche auskrystallisiren, sondern die freie Diazoamidoverbindung abscheiden.« Bei Anwendung

dieser Reinigungsmethode, die freilich in Folge intermediärer Bildung von Salzen bereits einen gewissen chemischen Eingriff bedeutet, erhöhten sich allerdings meist die Schmelzpunkte, allein zufolge verschiedener Parallelversuche meist ebenso wenig regelmässig, wie beim Umkrystallisiren aus Ligroïn; auch liess sich damit die rothe Färbung der alkoholischen Alkalilösung, wenn sie einmal vorhanden war, kaum zum Verschwinden bringen. Allein selbst wenn hierbei, ähnlich wie durch Krystallisiren aus Ligroïn, bald rascher, bald langsamer, der Schmelzpunkt stieg, so bleibt doch nach wie vor unerklärlich, warum Substanzen, welche 30—40° tiefer schmelzen, als das »reine« Monobromdiazoamidobenzol, wenigstens der Analyse zufolge ebenfalls als »rein« zu bezeichnen sind. Die Möglichkeit, dass derartige Schmelzpunktsdifferenzen auf eine analytisch nachweisbare Verunreinigung durch einen anders zusammengesetzten Fremdkörper zurückzuführen wären, dürfte angesichts der zahlreichen Analysen ausgeschlossen sein. Allein wohl hätte ein isomerer Körper die Verunreinigung hervorrufen können. Hierbei waren zuerst folgende Fälle möglich:

1. Möglichkeit: Vorhandensein von Stereoisomerie.

Diese Annahme ist für jeden, der die stereoisomeren Diazosulfonate und Diazocyanide unter den Händen gehabt hat, sicher ausgeschlossen; denn die tiefschmelzenden Substanzen, die doch als labile, d. i. als Syndiazoamidokörper hätten angesehen werden müssen, verhalten sich hinsichtlich aller später zu besprechenden Reactionen fast ebenso wie die höher schmelzenden. Sie zersetzen sich weder leichter, als diese unter Abspaltung des Diazostickstoffs, noch kuppeln sie direct, noch gehen sie beim Erwärmen in die hochschmelzende Modification über; sie bleiben vielmehr an sich unverändert.

2. Möglichkeit: Vorhandensein von Spuren des structurisomeren Bromamidoazobenzols $C_6H_4Br . N : N . C_6H_4NH_2$, worauf uns auch die Herren H. Goldschmidt und R. Meldola unter Hinweis auf ihre Erfahrungen mit Diazoamidokörpern freundlichst aufmerksam machten.

Diese Verunreinigung hätte sich durch ein Deficit an Diazostickstoff zu erkennen geben müssen. Allein durch Kochen mit Salzsäure im Kohlensäurestrom wurde bei zwei tiefschmelzenden Producten gefunden:

Analyse: Ber. Procente Diazostickstoff: 10.14. Gef. 10.07, 10.20.

Wie man sieht, wurde der Diazostickstoff nicht zu niedrig gefunden. Eine irgendwie erhebliche Menge von Amidoazokörpern konnte also nicht vorhanden sein; sie war zudem auch durch die hellrothe Farbe der mit Salzsäure gekochten Lösung, wie eigentlich schon durch die momentane Bildung der tiefschmelzenden Modification aus-

geschlossen, bei der zu einer partiellen Umlagerung zumal in schwach essigsaurer Lösung bei etwa 0° weder Zeit noch Gelegenheit war. Trotzdem wurden noch, um eventuell vorhandene Spuren von Bromamidoazobenzol zu isoliren, folgende Parallelversuche, zuerst mit normalem, dann mit tiefschmelzendem Diazoamidokörper angestellt.

Je 2 Gramm des bei 104—105° schmelzenden und des bei 65—67° schmelzenden Körpers wurden unter genau gleichen Bedingungen mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, das entstandene Phenol mit Wasserdampf entfernt, und nach dem Erkalten von Spuren einer halbfesten Masse abfiltrirt. Die nur schwach röthlich gefärbte, stark saure Mutterlauge enthielt keine merkliche Menge der in Salzsäure kaum löslichen salzsauren Amidoazokörper. Um letztere eventuell in dem Rückstande nachzuweisen, wurde derselbe in ätherischer Lösung mit Natronlauge ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt, mit Aether zur Entfernung der harzigen Verunreinigungen extrahirt und alsdann die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft. Wären Amidoazokörper vorhanden gewesen, so hätten sie in dieser Lösung enthalten sein müssen. Das Gewicht des Rückstandes aus den 2 Grammen des hochschmelzenden Diazoamidokörpers betrug aber nur 0.0021 g, das aus den 2 Grammen der tiefschmelzenden Modificationen fast ebensoviel, nämlich 0.0016 g.

Diese exact ausgeführten Spaltungsversuche beweisen noch schärfer, als die Bestimmung des Diazostickstoffs, dass, falls der tiefere Schmelzpunkt durch eine Verunreinigung bedingt wäre, diese Verunreinigung nicht aus Amidoazobenzol bestehen könnte.

3. Möglichkeit:

a) Vorhandensein eines gleichmolekularen Gemisches von bromfreiem und Dibrom-Diazoamidobenzol;

b) Vorhandensein einer festen Lösung dieses Gemisches in Monobromdiazoamidobenzol.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde untersucht, ob beim Vermischen von Diazoamidobenzol mit Monobrom- und Dibrom-Diazoamidobenzol eine Substanz von den Eigenschaften der tiefschmelzenden Modification entsteht.

Diese viermal genau durchgeführten Versuche ergaben in Kürze Folgendes:

Aus Gemischen gleichmolekularer Mengen von Dibrom-, Monobrom- und bromfreiem Diazoamidobenzol entstehen allerdings gewisse Mengen tiefschmelzender Producte von wechselnden und unscharfen Schmelzpunkten. Dieselben besitzen jedoch nicht einen auf die Formel des Monobromkörpers stimmenden Bromgehalt, indem die eine Substanz vom Smp. 55—70° über 12 pCt zu wenig, die andere Substanz vom Smp. 74—77° umgekehrt über 3 pCt. zu viel, die dritte allerdings nur 0.5 pCt. zu viel Brom enthielt. Es ist also mindestens höchst unwahrscheinlich, dass der tiefschmelzende Bromkörper nach 2a) ein Gemisch von Dibrom- und bromfreiem Diazoamidobenzol in gleich-

molekularen Mengen, bezw. eine feste Lösung nach 2 b) darstellen sollte, weil beim Vermischen der drei Componenten keine derartige Substanz erhalten wurde.

Diese dritte Möglichkeit wird aber noch unwahrscheinlicher, ja geradezu ausgeschlossen aus folgendem Grunde:

Da nach ihr Dibromdiazoamidobenzol in den tiefschmelzenden Producten vorhanden sein müsste, so setzt sie voraus, dass aus Bromdiazoniumsalz und Anilin zum Theil Dibromdiazoamidobenzol (neben gewöhnlichem Diazoamidobenzol) entstehen könnte; und dies wiederum, dass eine partielle Atomwanderung zwischen dem Diazonium und der Amidogruppe möglich wäre, etwa folgendermaassen:

$$Br\,C_6H_4.N_2Cl + H_2N.C_6H_5 \rightarrow Br\,C_6H_4.NH_2 + C_6H_5N_2Cl,$$

wobei sich dann das gebildete Bromanilin mit dem unveränderten Bromdiazoniumsalz zu Dibromdiazoamidobenzol (und analog die zwei bromfreien Körper zu gewöhnlichem Diazoamidobenzol) combiniren könnten. Nun lassen sich derartige Atomwanderungen allerdings nachweisen, aber gerade nur in der umgekehrten Richtung, also nur bei Anwendung von gewöhnlichem Diazoniumsalz und Bromanilin (s. die folgende Mittheilung), und zwar gerade durch directe Isolirung des Dibromdiazoamidobenzols. Daraus darf man wohl schliessen: da sich der im letzteren Falle entstandene Dibromkörper direct nachweisen lässt, so ist er im ersteren Falle, aus Bromdiazoniumsalz und Bromanilin, weil unter gleichen Bedingungen nicht nachweisbar, auch nicht entstanden. Die Möglichkeit sub 3 ist also zwar nicht direct widerlegt, aber doch höchst unwahrscheinlich.

Berücksichtigt man nunmehr die Eventualität von Structurisomerie, so käme wenigstens formell in Betracht:

4. Möglichkeit: Vorhandensein eines Structurisomeren von dem Typus R.N—N.R
\\ /
NH .

Allein diese letztere Formel steht bekanntlich im Widerspruch mit ziemlich allen Eigenschaften der Diazoamidokörper überhaupt, wie sie denn auch noch von keinem Bearbeiter dieser Substanzen vertheidigt und z. B. erst kürzlich von V. Meyer[1]) gegenüber C. Walther[2]) zurückgewiesen worden ist. Ständen aber doch etwa die tief schmelzenden Modificationen des Bromdiazoamidobenzols zu diesem Formeltypus in Beziehung, so müssten derartige Modificationen auch bei dem bromfreien und bei dem Dibrom-Diazoamidobenzol zu

[1]) Lehrbuch d. organ. Chemie II, 2, 347.

[2]) Journ. prakt. Chem. 51, 528 und 581.

beobachten sein; denn diese Isomerie wäre hiernach auch bei symmetrisch constituirten Körpern $R.N_3H.R$ zu erwarten:

$$R.N{:}N.NHR, \qquad R.\underbrace{N.NH.N}.R.$$

Allein weder bei der Entstehung des einfachen, noch auch namentlich des dibromirten Diazoamidobenzols konnten nach zahlreichen, zum Theil auch von Herrn Dr. M. Schmiedel wiederholten Versuchen ähnliche Erscheinungen beobachtet werden, wie bei der Bildung des Monobromderivates (bezw. Monochlorderivates) von unsymmetrischer Structur.

Nach alledem bleibt als letzte Möglichkeit die Annahme übrig, die wir deshalb wenigstens für wahrscheinlich halten:

Die beiden Modificationen des Bromdiazoamidobenzols stehen in Beziehung zu den Structurformeln

$$C_6H_5.N{:}N.NH.C_6H_4Br, \qquad C_6H_5.NH.N{:}N.C_6H_4Br.$$

Danach wäre erklärlich, dass diese abnormen Modificationen nur bei gemischten Diazoamidokörpern, gemäss den Beobachtungen, existiren. Es wäre auch begreiflich, dass bei der grossen Aehnlichkeit der Gruppen C_6H_5 und C_6H_4Br die zwei Isomeren in ihren Eigenschaften und Stabilitätsverhältnissen einander sehr ähnlich sein müssten. Man hätte alsdann wohl anzunehmen, dass die constant bei 104—105° schmelzende Substanz aus einem einheitlichen Isomeren (und zwar aus später folgenden Gründen aus dem von der ersten Formel) bestände und dass die unscharf und tief schmelzenden Formen das andere Isomere (von der zweiten Formel) neben einer wechselnden Menge des ersten enthalten. Freilich sind auch bei Annahme dieser Erklärung zwei Punkte auffallend:

Erstens die Erfolglosigkeit der Versuche zur directen Umwandlung des tief schmelzenden in den normalen Diazoamidokörper. In gewisser Uebereinstimmung mit der Indifferenz der tief schmelzenden Formen beim Umkrystallisiren blieb der ursprüngliche Schmelzpunkt (66—68°, bezw. 79°) auch nach anhaltendem Erwärmen und selbst nach dem Schmelzen unverändert. Die »labile« Form ist also an sich durchaus nicht einer spontanen oder auch nur directen Umlagerung in die stabile fähig. Doch könnte diese relative Indifferenz gerade auch bei Annahme der Formeln:

$$C_6H_5.N{:}N.NHC_6H_4Br, \qquad C_6H_5.NH.N{:}N.C_6H_4Br$$

in Beziehung gebracht werden zum Verhalten der in gewisser Hinsicht ähnlichen structurisomeren Verbindungen:

$CH_3.CH{:}N.NHC_6H_5$	$CH_3.CH_2.N{:}N.C_6H_5$
Aldehyd-Phenylhydrazon,	Aethanazobenzol.

Denn auch diese Isomeren sind nicht in einander überzuführen. Vielleicht dass überhaupt nur solche Structurisomere sich direct bezw.

spontan umlagern, bei welchen der Sauerstoff durch seine verschiedene Bindungsweise Antheil an der Isomerie hat (wie z. B. zwischen CO. NH und C(OH):N, $CO.CH_2$ und C(OH):CH, $CH_2.NO_2$ und CHNO. OH u. a. m.). Vielleicht ist also gerade der Sauerstoff der Ueberträger der intramolekularen Atomverschiebung, die ohne ihn gehemmt wird.

Eigenthümlich ist ferner, weil in allen wesentlichen Punkten gleichartig, das

Chemische Verhalten der zwei Modificationen.

1) Spaltung durch Säuren.

Hier war zunächst eine Angabe von Noelting und Binder[1]) zu berücksichtigen, wonach Monobromdiazoamidobenzol, welches nach diesen Autoren bei 90—91° schmelzen soll, einheitlich und glatt nur in *p*-Bromanilin und Phenol gespalten werde und danach nicht tautomer reagire, sondern einheitlich nach der Formel

$$C_6H_5.N:N.NHC_6H_4Br.$$

Indessen erhielten wir zunächst aus dem hochschmelzenden Bromderivate (Smp. 104—105°) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben *p*-Bromanilin auch Anilin, namentlich aber auch neben Phenol eine erhebliche Menge von *p*-Bromphenol. Denn die aus der sauren Lösung mit Wasserdampf übergetriebene, anfangs ölige Substanz erstarrte theilweise beim Berühren mit etwas festem *p*-Bromphenol, und schmolz, von etwas ölig gebliebenem Phenol abgepresst, alsdann wie ersteres, bei 63.5°. Bromdiazoamidobenzol reagirt also gegenüber wässrigen Säuren, wie alle übrigen Verwandten, tautomer, und liefert bei der Spaltung, bezw. bei der Einwirkung freier Ionen alle vier möglichen Producte. Dass die gegentheilige, oben citirte Angabe auf einem Irrthum beruht, ist uns von Herrn Noelting bestätigt worden.

Auch bei Ausschluss von Wasser verlief die Spaltung des Körpers vom Schmp. 104—105° nicht einheitlich; so wurde aus seiner Ligroïnlösung durch Salzsäuregas ein Gemisch von Diazoniumchlorid und Bromdiazoniumchlorid gefällt.

Die tief schmelzende Modification (1 g vom Schmp. 79°) lieferte nach der erst angegebenen Spaltungsmethode in ganz gleicher Weise ebenfalls alle vier Producte, und zwar anscheinend in demselben Mengenverhältniss. Sie reagirte also chemisch genau wie die hochschmelzende Form.

---

[1]) Diese Berichte **20**, 3012.

2) Einwirkung von Phenylisocyanat
a) auf normales Bromdiazoamidobenzol.

Diese von Goldschmidt und Molinari[1]) erfolgreich angewandte Reaction wurde nach deren Vorschrift nochmals mit dem normalen Bromkörper ausgeführt, weil derselbe nicht wie das von jenen angewandte Präparat bei 90°, sondern bei 104° schmolz.

Genau nach ihren Angaben entstand beim Versetzen der auf 40° erwärmten Ligroïnlösung mit einer ebensolchen Lösung von Phenylcyanat ($2^1/_2$ Moleküle) eine grauweisse krystallinische Fällung, die nach 8—10-stündigem Stehen im Exsiccator filtrirt und mit Ligroïn gewaschen, bei 115° unter Verpuffung schmolz. Dieser auch von Goldschmidt und Molinari angegebene Schmelzpunkt stieg indess nach dem Umkrystallisiren aus Aceton oder einem Gemisch von Chloroform und Alkohol bis auf 132°.

Bei wiederholter Darstellung wurde es zweckmässiger gefunden, über Natrium getrocknetes Benzol als Lösungsmittel anzuwenden, und nur bei 6—8° zu digeriren; man erhält alsdann sofort den fast reinen Diazoharnstoff vom Schmp. 131° und in einer Ausbeute von 80—90 pCt. der Theorie.

Die Analyse dieses Monobromdiazoharnstoffs ergab:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_4BrO$.

	Procente:	Br 20.28.
Gef.	»	» 20.43.

b) Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Diazoamidomonobrombenzol vom Schmp. 79°

lieferte bei absolut gleicher Behandlung bemerkenswerter Weise ebenfalls dasselbe Product von genau demselben Schmelzpunkt und in derselben grossen Ausbeute.

Trotz der hiernach wahrscheinlichen Identität wurde doch noch zum genauen Vergleich eine Spaltung der beiden Diazoharnstoffe aus hoch und tief schmelzendem Diazomidokörper vorgenommen, und zwar durch Kochen mit conc. Salzsäure. Das mit Wasserdampf aus der sauren Lösung übergetriebene Product war in beiden Fällen fast reines Phenol und enthielt nur minimale Spuren von Brom; als Rückstand blieb Monobromdiphenylharnstoff. Derselbe wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, besass jedoch auch dann ebenso wie zu Anfang einen unscharfen Schmelzpunkt, und zersetzte sich zwischen 230°—240° unter Verkohlung.

Doch ergab die Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}BrN_2O$.

	Procente:	Br 27.49.
Gef.	»	» 27.26.

[1]) Diese Berichte 21, 2577.

ebenso zeigte ein synthetisch aus *p*-Bromanilin und Phenylisocyanat in Ligroïnlösung dargestellter Harnstoff genau denselben zwischen 230—240° liegenden Zersetzungspunkt. Br: Ber. 27.49 pCt Gef. 27.23 pCt.

Bei einer Zersetzung des Diazoharnstoffderivates mit alkoholischer Salzsäure wurden ganz analoge Resultate erhalten. Als Zersetzungsproducte entstanden Benzol, Monobromdiphenylharnstoff und Stickstoff.

Diese Versuche bestätigen also diejenigen Goldschmidt's und Molinari's, wonach der ursprüngliche Diazoharnstoff die Constitution

$$C_6H_5NH\,.\,CO\,.\,N\!<\!\begin{matrix}C_6H_4Br\\ N:NC_6H_5\end{matrix}$$

besitzen muss. Denn nur ein solches Product kann Phenol und Monobromdiphenylharnstoff liefern. Der isomere Diazoharnstoff hätte Bromphenol und Diphenylharnstoff liefern müssen.

Bei der Spaltung des Diazoharnstoffs wurde allerdings, wie auch schon Goldschmidt und Molinari fanden, in dem erhaltenen Phenol bezw. Benzol stets die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge von Brom constatirt. Zufolge der möglichst genau und annähernd quantitativ ausgeführten Bestimmungen, die hier nicht im Detail angeführt sein sollen, war jedoch die Menge dieses als Bromphenol auftretenden Broms aus gleichen Mengen des hoch- und des tiefschmelzenden Bromdiazoamidobenzols (Schmp. 79—80°) genau gleich: Je 0.873 g der beiden Modificationen lieferten je 0.003 g Brom in Form von Bromphenol — also eine äusserst geringe, vor allem aber genau gleiche Menge Brom.

Die oben beschriebenen Parallelversuche mit Phenylisocyanat wurden deshalb mit aller Genauigkeit durchgeführt, weil sie zeigen, dass die tiefschmelzende Modification des Diazoamidomonobrombenzols sich qualitativ und quantitativ völlig gleich der normalen hochschmelzenden Form verhält. Es muss ferner darauf aufmerksam gemacht werden, dass man dieses gleichartige Verhalten gegen Phenylisocyanat, also die Bildung ein und desselben Harnstoffs aus beiden Formen nach den für letztere vorausgesetzten Structurformeln eigentlich nicht erwarten sollte, denn es müsste hiernach im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen bei der Einwirkung von Phenylisocyanat eine Umlagerung der labilen, tiefschmelzenden Modification in die stabile, hochschmelzende erfolgen.

Indessen, wenn die niedrig schmelzende Modification unter bisher nicht einmal zu präcisirenden Bedingungen, und zwar nur bisweilen statt der normalen Form entsteht, wenn sie ferner wenigstens bisweilen durch Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln ihren Schmelzpunkt erhöht, sich also der normalen Form nähert, so dürfte dies bei Anwesenheit von dritten activen Stoffen, wie Phenylisocyanat, wohl in

erhöhtem Grade der Fall sein können. Da hierbei aus beiden Formen ein und derselbe Diazoharnstoff $C_6H_5NH . CO . N<^{C_6N_4Br}_{N:N.C_6H_5}$ entsteht, so ist gemäss Goldschmidt und Molinari die Atomgruppirung $C_6H_5 . N:N . NHC_6H_4Br$ gegenüber der Gruppirung $C_6H_5 . NH . N:N . C_6H_4Br$ bevorzugt; wenn man daher dem gewöhnlichen Bromdiazoamidobenzol die erstere Formel beigelegt hat, so ist kein Grund hiervon abzugehen. Die tiefschmelzenden Modificationen dürften danach vielleicht das Isomere $C_6H_5 . NH . N:N . C_6H_4Br$ enthalten und zwar — entsprechend ihren stark wechselnden Schmelzpunkten bei constant bleibender Zusammensetzung — in wechselnden Verhältnissen. Vielleicht, dass die Modification von dem bisher tiefsten Schmelzpunkt (65°), wenn nicht ausschliesslich, so doch ganz vorwiegend dieser Structurformel entspricht, und dass die Substanzen, deren Schmelzpunkte zwischen diesen Extremen liegen, Gemische der beiden Isomeren darstellen.

Versuche mit *p*-Chlordiazoamidobenzol.

Die Erscheinungen, welche bei Ersatz des Bromanilins durch Chloranilin, bezw. des Bromdiazoniumsalzes dnrch Chlordiazoniumsalz eintreten, sind fast völlig dieselben. Auch hier werden bisweilen tiefschmelzende Producte von gleicher Zusammensetzung erhalten. Deshalb seien die analog angestellten und analog varriirten Versuche nur kurz beschrieben. Das bisher noch nicht dargestellte normale Monochlordiazoamidobenzol, welches aus der Mehrzahl der Processe hervorgeht, ist durch Umkrystallisiren leicht auf den Schmp. 87—88° zu bringen, den es constant beibehält; es bildet schöne goldgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Cl$.

Procente:	Cl	15.30.
Gef. »	»	15.26.

Die abnorme, tiefschmelzende Modification des *p*-Chlordiazoamidobenzols entstand bei etwa einem Viertel der Versuche ebenfalls ohne nachweisliche Verschiedenheit der Entstehungsbedingungen. Sie hatte, gleich dem tiefschmelzenden Bromderivat keinen scharfen bezw. constanten Schmelzpunkt, und liess sich auch nach öfterem Umkrystallisiren nur schwierig, manchmal überhaupt nicht, auf den Schmp. 87—88° bringen. Derselbe lag meist gegen 65°, einmal sogar bei 56—57°; alle Producte zeigten aber stets den auf die Formel $C_{12}H_{10}ClN_3$ genau stimmenden Chlorgehalt. Wegen der völligen Analogie im Verhalten sehen wir hier von der Beschreibung der Einzelversuche ab und begnügen uns mit Angabe der analytischen Daten, die sich sämmtlich auf Producte von verschiedener Darstellung bezw. Reinigungsart beziehen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Cl$				: Cl 15.30	N 18.15 pCt.	
1. Gef. für Substanz	Schmp.	$63-65^0$	:	» 15.60	—	
2. » » »	»	$71-73^0$	:	» 15.60	—	
3. » » »	»	$69-71^0$	:	» 15.59	18.06	«
4. » » »	»	$56-57^0$	:	» 15.39	—	
5. » » »	»	$68-71^0$	:	» 15.29	—	

Wie man sieht, sind die Schmelzpunktsdifferenzen zwischen dem tief- und hochschmelzenden *p*-Chlordiazoamidobenzol zwar geringer, als die in der Bromreihe; sie betragen im Maximum nur 30^0, meist nur etwas mehr als 20^0; allein alle Producte von wechselndem Schmelzpunkt zeigen den nur mit der normalen Formel vereinbaren Chlorgehalt. Auch das übrige Verhalten entspricht dem des tiefschmelzenden Bromkörpers.

Die Molekularrefraction der beiden Modificationen hat Hr. Perkin sen. freundlichst bestimmt, und zwar in einer 14.37 proc. alkoholischen Lösung. Jedoch konnte der Brechungsexponent wegen der intensiven Farbe der Substanz nur für die rothe Lithiumlinie bestimmt werden. Es ergab sich

für normal schmelzende Substanz Schmp. 88^0 : 134.221
» tief » » » $72-74^0$: 134,877.

Hr. Perkin sen. bemerkt hierzu, dass beide Zahlen sehr gross sind, und dass die um 0.656 grössere Molekularrefraction der tiefschmelzenden Modification nicht auf experimentelle Fehler der Bestimmung zurückgeführt werden könne.

Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Diazoamido-*p*-chlorbenzol vom Schmp. $87-88^0$ wurde genau wie beim Bromderivat in Benzollösung bei $6-8^0$ ausgeführt; nach einigen Stunden wurde mit Petroläther versetzt und ausgewachen. Die direct erhaltene Substanz schmolz bei 115^0. Nach dem Umkrystallisiren aus Aceton wurde sie in schönen seidenglänzenden Nadeln vom Zersetzungspunkte $126-127^0$ erhalten.

Aus der bei $71-73^0$ schmelzenden Modification entstand derselbe Diazoharnstoff in derselben vorzüglichen Ausbeute. Letztere Substanz gab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_4OCl$.
Procente: N 15.98.
Gef. » » 16.00.

Die Versuche, bei welchen nicht *p*-Chlordiazoniumchlorid mit Anilin, sondern umgekehrt Diazoniumchlorid mit *p*-Chloranilin combinirt wurde, wurden deshalb nicht weiter verfolgt, weil sie, ganz ähnlich wie in der Bromreihe, fast stets gewisse Mengen des symmetrischen Dihalogendiazoamidobezols ergaben.

Versuche mit *p*-Joddiazoamidobenzol.

Das bisher noch nicht beschriebene Jodderivat wird unschwer nach der gewöhnlichen Methode meist als normale Modification vom constanten Schmp. 118—119° erhalten; aus heissem Ligroïn krystallisirt es in prachtvoll goldgelben Nadeln, die sich am Licht bald grünlichbraun färben.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}JN_3$.
Procente: J 39.32.
Gef. » » 39.55.

Die Existenz einer niedrig schmelzenden Modification wurde auch hier wahrscheinlich gemacht; doch besass die Substanz wenig einladende Eigenschaften. So wurde einmal ein bräunlich sandiges Pulver vom Schmp. 77—78° erhalten, das sich nur schwierig aus der Methylalkohol-Lösung durch Wasser wieder ausscheiden liess und alsdann bei 79—85° schmolz. Die Jodbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: J 39.32.
Gef. » » 39.54.

Das nur flüchtig untersuchte Phenylcyanat-Additionsproduct schmolz, auf oben angegebene Weise erhalten, direct bei 132°. Das ebenfalls noch unbekannte *p*-Dijoddiazoamidobenzol aus *p*-Joddiazoniumchlorid und *p*-Jodanilin lässt sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn leicht vom constanten Schmp. 165—166° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: J 56.57.
Gef. » » 56.23.

p-Chlor-Brom-Diazoamidobenzol, $(p)Cl.C_6H_4.N_3H.C_6H_4Br(p)$ entsteht auf die bekannte Weise sowohl aus Chlordiazoniumchlorid und Bromanilin als auch aus Bromdiazoniumchlorid und Chloranilin und zwar in gelben Nadeln, die zuerst zwischen 120—130°, nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn constant bei 138—139° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9ClBrN_3$.
Procente: N 13.53.
Gef. » » 13.69.

Verschiedene »Modificationen« wurden hier nicht beobachtet; doch wurden überhaupt nur zwei Versuche mit dem Chlorbromderivat angestellt.

Diazoamidobenzoltoluol, $C_6H_5.N_3H.C_7H_7$ schmilzt nach Noelting und Binder bei 85° [1]), nach Bamberger bei 88.5° [2]). Durch wiederholtes Umkrystalliren lässt sich jedoch der Schmp. auf 90—91° bringen, wo er dann constant bleibt.

[1]) Diese Berichte **20**, 3005. [2]) Diese Berichte **28**, 246.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.19.

Der Schmelzpunkt einiger anderen Präparate schwankte anfangs zwischen 80 und 90°. Da die Differenz aber stets gering war und beim Umkrystallisiren zudem rasch verschwand, wurde hier nicht weiter auf verschiedene Modificationen gefahndet.

Bei Nitrodiazoamidokörpern von asymmetrischer Structurformel konnten bisher nicht die bei den Monohalogenkörpern beobachteten Anomalien aufgefunden werden. Dies gilt wenigstens für *m*-Nitrodiazoamidobenzol, dessen Schmelzpunkt von Goldschmidt und Molinari bei 131°[1]), von uns stets bei 129° gefunden wurde, und für *m*-*p*-Dinitrodiazoamidobenzol. Letzteres, das zuerst von Meldola und Streatfeild[2]) vom Schmp. 212—213° erhalten wurde, schmolz, sowohl aus *p*-Nitrodiazoniumchlorid und *m*-Nitranilin als auch aus *m*-Nitrodiazoniumchlorid und *p*-Nitranilin dargestellt, direct bei 215°. aber nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton stets constant bei 223—224°.

Nach Meldola schmilzt seine Substanz bei rascherem Erhitzen auch höher, z. B. zwischen 220—230°[3]); doch haben wir bei unseren Präparaten einen wesentlichen Einfluss der Zeit und des Erhitzens auf die Höhe des Schmelzpunktes nicht beobachten können.

Das Ergebniss unserer Versuche lässt sich also folgendermaassen zusammenfassen.

Aus *p*-Chlor-, *p*-Brom- und wahrscheinlich auch aus *p*-Jod-Diazoniumsalzen und Anilin entstehen ausser den »normalen«, constant und hochschmelzenden Diazoamidobenzolen

$$C_6H_5 . N = N . NHC_6H_4X$$

unter nicht zu fixirenden Bedingungen tief und unscharf schmelzende Substanzen, von genau derselben Zusammensetzung und völlig gleichem chemischen Verhalten.

Zur Erklärung dieser Thatsache ist die Annahme von Stereoisomerie sowie von Verunreinigung durch die isomeren Amidoazokörper ausgeschlossen, und die weitere Annahme der Existenz fester Lösungen von bromfreiem und dibromirtem Diazoamidobenzol in Monobromdiazoamidobenzol so gut wie ausgeschlossen. Weiterhin hat allerdings der Verdacht, dass eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung den Schmelzpunkt so sehr herabdrücke, nicht völlig beseitigt werden können. Denn man wird sich auch der ursprünglich »β-Thiophensäure« genannten Verbindung erinnern, die sich schliesslich

---

[1]) Diese Berichte **21**, 2572.

[2]) Journ. Chem. Soc. **55**, 416.

[3]) Proc. Chem. Soc. 1894, **50**.

doch als eine verunreinigte α-Thiophensäure erwies, sowie der zwei anfangs für verschieden gehaltenen tautomeren Amidine. Allein der vorliegende Fall erscheint doch vielfach anders und eigenthümlicher. Denn diese »Verunreinigung« müsste höchst eigenthümlicher Art sein: sie würde auch aus reinsten Ausgangsmaterialien gebildet werden können; sie würde den Schmelzpunkt um mehr, als 30° herabdrücken können und doch weder analytisch, noch im Verhalten, noch in der Qualität und Quantität der Umwandlungs- und Zersetzungs-Producte nachzuweisen sein. Gegenüber dieser Schwierigkeit scheint uns die andere geringer zu sein: die beiden »Modificationen« in Beziehung zu bringen zu den Structurformeln

$$C_6H_5 . N : NHC_6H_4X \quad \text{und} \quad C_6H_5 . NH . N : N . C_6H_4X$$

wobei die normale Modification der ersteren Formel entsprechen würde, und die tiefschmelzenden Modificationen entsprechend ihren wechselnden Schmelzpunkten Gemische wechselnder Mengen der beiden Structurisomeren darstellen würden.

Zum Schluss sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Tautomerie der Diazoamidokörper (ganz unabhängig davon, ob es sich im vorliegenden Falle wirklich um real gemachte Tautomere handelt) sterisch gemäss ihrer Auffassung als Antidiazoverbindungen. der Tautomerie der Antidiazohydrate völlig entspricht.

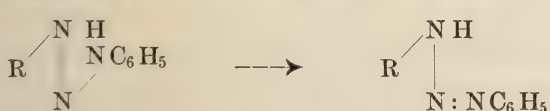
Diazoamidokörper oder Diazoanilide erscheinen als Diazohydrate, in denen Sauerstoff durch NC_6H_5 ersetzt ist.

$$R . N : N . OH \qquad R . N : N . (NC_6H_5)H$$

Wie nun Antidiazotate (aber soweit bekannt nur diese und nicht die isomeren Syndiazotate), tautomer als primäre Nitrosamine zu reagiren vermögen, indem das H-Atom an den ihm benachbarten Stickstoff wandert:



so ist in Folge der sterisch analogen Formel des Antidiazoanilids derselbe Wasserstoff in demselben Sinne verschiebbar:



woraus sich die Tautomerie der Diazoamidokörper ergiebt. Wenn zu letzterer bemerkt worden ist[1]), dass Structurformeln und Stereoformeln in diesem Falle »genau dasselbe sagen«, so dürfte wohl

[1]) Diese Berichte **27**, 2610.

Folgendes gelten: Alle Stereoformeln geometrisch isomerer Substanzen sagen nothwendiger Weise zunächst stets genau dasselbe, aber ebenso allgemein auch stets noch mehr aus, als die zugehörigen Structurformeln auszudrücken vermögen. Dies gilt, wie aus obiger Parallele hervorgeht, auch für die Diazoamidokörper, deren Tautomerie sich ausserdem sterisch wie die der Isodiazotate gemäss der Anticonfiguration sehr anschaulich darstellen lässt.

Würzburg, im Mai 1897.

---

245. A. Hantzsch und F. Mollwo Perkin: Zur Wanderung von Diazogruppen.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. W. Marckwald.)

Wie in der vorangehenden Mittheilung bereits flüchtig erwähnt wurde, ist das *p*-Bromdiazoamidobenzol, wenn man es aus Diazoniumchlorid und *p*-Bromanilin darstellt, merkwürdigerweise sehr häufig verunreinigt oder begleitet von erheblichen Mengen von Dibromdiazoamidobenzol, während letzteres bei der umgekehrten Combination von Bromdiazoniumsalz und Anilin niemals beobachtet wurde.

Wir begnügen uns auch hier, von den zahlreichen Belegversuchen nur einen einzigen als Beispiel des Reactionsverlaufes zu beschreiben:

Aus 1.4 g Diazoniumchlorid und 3.4 g Parabromanilin, welche in Methylalkohol gelöst und unter guter Kühlung gemischt worden waren, wurden durch allmählichen Zusatz von Wasser zwei Fractionen erhalten, deren erste bei 93°, die zweite aber erst bei 132°, und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 137° schmolz. Die Analyse ergab Zahlen, welche bereits dem Dibromkörper näher liegen, als dem Monobromkörper. Aber erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn blieb der Schmelzpunkt bei 146—147° constant; auch jetzt erst stimmte der Bromgehalt für *p*-Dibromdiazoamidobenzol $BrC_6H_4 . N_3H . C_6H_4Br$, welches nach Griess bei 145° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9Br_2N_3$, Br 45.07, Gef. 45.01 pCt.

Das zum Vergleich aus Bromdiazoniumchlorid und Bromanilin erhaltene Dibromderivat schmolz direct bei 129°, dann bei 145°, dann bei 146—147°.

Aehnlich dem soeben beschriebenen Versuche verliefen die meisten anderen. Auch wenn z. B. gleiche Mol. Diazoniumsalz und Bromanilin bei Gegenwart von Natriumacetat reagirten, entstand nicht nur Monobromdiazoamidobenzol, sondern fast immer auch Dibromdiazo-

amidobenzol in grösserer oder geringerer Menge. Die entsprechende Menge des bromfreien Diazoamidobenzols haben wir zwar nicht isoliren können, doch glauben wir, dass es sich in der lange ölig bleibenden Mutterlauge befunden haben wird.

Ganz analog verlief auch die Reaction von Diazoniumchlorid mit *p*-Chlor- und mit *p*-Jod-Anilin; auch sie führte also meist zu mehr oder weniger bedeutenden Mengen von *p*-Dichlor- bezw. Dijod-Diazoamidobenzol.

Die Thatsache, dass bei der Combination des nicht substituirten Diazoniumsalzes mit einem substituirten Amin nicht nur der zu erwartende gemischte Diazoamidokörper, sondern häufig auch der symmetrisch disubstituirte Diazoamidokörper entsteht, ist sehr merkwürdig; noch auffallender ist, dass man den Dihalogenkörper nur dann erhält, wenn man Diazoniumchlorid mit Parabromanilin combinirt, aber niemals auch nur in Spuren findet, wenn man umgekehrt Bromdiazoniumsalz bezw. Chlor- oder Jod-Diazoniumsalz mit Anilin reagiren lässt.

Das bisweilen in recht erheblichen Mengen entstandene symmetrische *p*-Dibromdiazoamidobenzol kann nun schwerlich anders als durch Combination von *p*-Bromanilin und *p*-Bromdiazoniumsalz gebildet worden sein; es folgt daraus weiter. dass aus Diazoniumchlorid durch Berührung mit *p*-Bromanilin zum Theil *p*-Bromdiazoniumchlorid gebildet worden sein muss, und daraus endlich, dass gemäss der Gleichung

$$C_6H_5N_2Cl + H_2NC_6H_4Br = C_6H_5NH_2 + ClN_2C_6H_4Br$$

ein partieller Austausch zwischen dem Diazonium und dem Amid stattgefunden haben muss.

Es findet hier also anscheinend dieselbe eigenthümliche Atomverschiebung statt, welche zuerst von Griess[1]) beobachtet und neuerdings von Schraube und Fritsch[2]) in einer Arbeit über »Wanderungen der Diazogruppe« eingehender behandelt worden ist. Die zuletzt genannten Forscher erhielten z. B. aus Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem *p*-Toluidin: *p*-Toluoldiazoniumchlorid und Nitroanilin:

$$NO_2C_6H_4.N_2Cl + H_2N.C_7H_7 = NO_2C_6H_4.NH_2 + C_7H_7.N_2Cl,$$

während bei Umkehrung dieser Verhältnisse (Anwendung von *p*-Toluoldiazoniumchlorid und Nitroanilin) eine Wanderung der Diazogruppe in saurer Lösung nicht stattfindet. Während also in diesem Falle die Diazogruppe vom negativen zum positiven Rest wandert, tritt sie nach den genannten Forschern, — zufolge der Bildung von der Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure aus Diazotoluol und Sulfanil-

[1]) Diese Berichte 15, 2190. [2]) Diese Berichte 29, 287.

säure (neben Diazoamidotoluol) — in alkalischer Lösung auch in umgekehrter Richtung über. In diesem Sinne vollzieht sich also auch die Wanderung der Diazogruppe unter den oben angegebenen Bedingungen bei den Halogenderivaten, da sie sich vom positiven Phenyl zum negativen Bromphenyl begiebt. Im übrigen dürfte die Reaction unter den von uns eingehaltenen Bedingungen wesentlich anders sein, als namentlich in wässrig-alkalischer Lösung. Dies zeigt sich auch darin, dass hier die Diazogruppe auch umgekehrt vom positiveren zum negativeren Rest übertritt (s. l. c.), während Bromdiazoniumchlorid mit 2 Mol. Anilin, wie erwähnt, in methylalkoholischer Lösung keine derartige Erscheinung hervorruft.

Ueber den wirklichen Verlauf derartiger Atomwanderungen wird man sich vorläufig wohl kein abschliessendes Urtheil bilden können. Doch können wir uns in diesem Punkte nicht der Ansicht Schraube's anschliessen, wonach diese Atomwanderungen durch intermediäre Bildung der hypothetischen, von V. Meyer zuerst angenommenen Zwischenproducte $R_1 . NH . NCl . NH . R_2$ zu erklären seien. Denn diese Formel beruht wiederum auf der Chlorstickstoff-Formel des Diazobenzolchlorids $C_6H_5 . N : N . Cl$, welche inzwischen durch die ammoniumähnliche Formel des Diazoniumchlorids ersetzt ist.

Anhangsweise sei noch über die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf gewöhnliches Diazoamidobenzol berichtet, welche im Anschluss an erfolglose Versuche studirt wurde, ob sich die beiden Modificationen des Bromdiazoamidobenzols etwa in diesem Punkte abweichend verhielten, was aber auch nicht der Fall war.

Fügt man zu einer Benzollösung von Diazoamidobenzol unter Kühlung eine überschüssige alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid, so scheidet sich rasch eine krystallinische Substanz ab, die z. Th. in Aceton löslich, z. Th. darin unlöslich ist. Die erste Partie enthält Quecksilber und Chlor, kuppelt und dürfte vielleicht eines der zahlreichen Doppelsalze von Diazoniumchlorid und Quecksilberchlorid enthalten, da die Acetonlösung durch Aether in Form wasserlöslicher Nadeln gefällt wird.

Der zurückbleibende, in allen Flüssigkeiten fast unlösliche Rückstand giebt keine directe Kuppelung, erzeugt beim Kochen mit verdünnten Säuren Phenol, und enthält Quecksilber, aber kein Chlor, dürfte somit ein Quecksilber-Diazoamidobenzol darstellen, zeigte aber eine schwankende Zusammensetzung.

Die ursprüngliche Mutterlauge hatte nach einem Tage eine grosse Menge schöner, rothgelber, perlmutterartig schimmernder Tafeln abgeschieden. Diese sind leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn, färben sich bei 165° dunkel und schmelzen bei 170°. Sie zersetzen sich nicht einmal durch Kochen

mit Salzsäure, sondern geben nur eine tief rothe Lösung, so dass sie keiner Diazoverbindung zugehören können. Sie sind vielmehr [ein Doppelsalz von Amidoazobenzol mit Quecksilberchlorid von der Formel

$$C_6H_5 . N : N . C_6H_4NH_2 . HgCl_2.$$

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_3Cl_2Hg$.

Procente:	N 8.98,	Cl 15.13,	Hg 42.77.
Gef. »	» 9.12, 9.13,	» 15.53, 15.02,	» 42.00, 43.02.

Der Beweis für diese Formel wurde auch dadurch erbracht, dass beim Vermischen einer Lösung von Amidoazobenzol mit Quecksilberchlorid dieselbe Substanz erhalten wurde.

Erwähnenswerth ist die hieraus folgende Thatsache, dass sich Diazoamidobenzol nicht nur durch die bekannten Mittel, sondern auch durch das bekanntlich nur spurenweise hydrolysirte Quecksilberchlorid in Amidoazobenzol umlagert.

Würzburg, im Mai 1897.

---

246. Rob. Henriques: Cerotinsäure und Cerylalkohol.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im Verfolg einer grösseren analytisch-technischen Arbeit über die sogenannte »kalte Verseifung« hatte ich neuerdings Gelegenheit, eine seltene Wachsart, das chinesische oder Insecten-Wachs näher zu studiren. Dieselbe wird von dem auf der chinesischen Esche (Fraxinus chinensis) lebenden Coccus ceriferus Fabr. producirt und in China offenbar in grösseren Mengen gewonnen, während sie in Europa bisher nur schwer aufzutreiben ist. Mir lagen zwei verschiedene, direct aus China bezogene Muster vor, die sich in ihrem Aeusseren sowohl, als auch in ihren Eigenschaften nicht unwesentlich unterschieden: das erstere war strahlig-krystallinisch, leicht zerreibbar und schmolz unscharf bei $81\frac{1}{2}^0$, während das zweite dichter und mehr körnig krystallisirt war, sich schwieriger pulvern liess und etwas höheren Schmelzpunkt — bis 83^0 — zeigte. Im Uebrigen bildeten beide schneeweisse, dem Walrath ähnliche, flache, runde Kuchen. Beide Sorten enthalten neben Estern ungesättigter Alkohole von offenbar verschiedener Natur als Hauptproduct Cerotinsäurecerylester, denselben Körper, den schon Brodie[1]) vor langer Zeit aus dem Insectenwachs isolirt und näher untersucht hatte. Krystallisirt man das Wachs aus Petroleumbenzin (Sdp. 115—135^0) um, so erhält man schon nach der vierten Krystallisation den eben erwähnten reinen

[1]) Ann. d. Chem. 67, 199.

Ester, der bei weiterem Reinigen weder den Schmelzpunkt noch die Verseifungszahl ändert. Den ersteren fand ich zu $81^1/_2{}^0$ (Brodie: 82^0) Die Verseifungszahl der verschiedenen Fractionen wurde wie folgt gefunden:

4.	Krystallisation	der 1.	Partie:	73.1	
5.	»	» 1.	»	75.9	(?)
4.	»	» 2.	»	73.1	
5.	»	» 2.	»	74.0	
6.	»	» 2.	»	74.0	
6.	»	» 2.	»	73.3.	

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wurden 3 g Substanz in heissem Petroleumbenzin gelöst, 25 ccm alkoholische n-Natronlauge zugefügt und entweder 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen oder 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde mit alkoholischer $\frac{n}{2}$-Salzsäure zurücktitrirt (da die cerotinsauren Salze durch Wasser sehr leicht gespalten werden, giebt wässrige Säure falsche Resultate) und die verbrauchte Alkalimenge in Zehntelprocent Kalihydrat in Rechnung gestellt (Verseifungszahl). In Bezug auf die näheren Details der Verseifung verweise ich auf die ausführliche Arbeit in der Zeitschrift f. angew. Chem.

Der Mittelwerth obiger Verseifungszahlen ist 73.9 oder, mit Vernachlässigung der einen, wohl ungenauen Titration: 73.6. Der theoretische Werth für die Brodie'sche Formel $C_{54}H_{108}O_2$ aber beträgt nur 71.1, während meine um 2 Einheiten höheren Zahlen scharf auf die um 2 Kohlenstoff ärmere Formel $C_{52}H_{104}O_2$ (ber. 73.7) stimmen würden.

Nun ist in der That die Brodie'sche Formel des Esters keine absolut sichere, ebensowenig wie die seiner Componenten Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ und Cerylalkohol $C_{27}H_{55}$. OH. Schon C. Hell und O. Hermanns[1]) drückten einige Zweifel betreffs der Brodie'schen Cerotinsäureformel aus, und ganz neuerdings hat P. Marie[2]) in einer sehr umfangreichen Arbeit den Nachweis zu führen gesucht, dass die Cerotinsäure aus Bienenwachs — deren Identität mit derjenigen aus Insectenwachs Brodie gezeigt hatte — die Formel $C_{25}H_{50}O_2$ besässe. Mit Analysen von Salzen und Derivaten solcher hochmolekularer Säuren lässt sich nun die Frage nach der richtigen Formel nur schwer entscheiden, und so sind denn auch die Schlussfolgerungen Marie's, die er an die Elementaranalysen der freien Säure, ihrer Methyl- und Aethyl-Ester, der verschiedenen Glycerate, des Chlorids, Amids und Nitrils, sowie der Substitutionsproducte der Säure knüpfte, die durch Eintritt von Brom-, Oxy-, Amido-, Cyan- und Carboxyl-Gruppen entstehen, zwar soweit ziemlich beweisfähig, als die Zugehörigkeit der

[1]) Diese Berichte, **13**, 1721. [2]) Ann. chim. phys. **29**, VII, 145.

Cerotinsäure zur Gruppe C_{27} definitiv ausgeschlossen erscheint, dagegen bei den geringen in Frage kommenden Differenzen nicht ausreichend, um zwischen den Formeln $C_{26}H_{52}O_2$ und $C_{25}H_{50}O_2$ sicher zu entscheiden. Etwas grössere Unterschiede zeigen die ebenfalls analysirten Barium- und Silber-Salze, hier aber spricht die Analyse des eines Salzes für die höhere, die andere für die niedere Formel:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{52}O_2$	Proc.:	Ba-Salz	14.77,	Ag-Salz	21.47,
» » $C_{25}H_{50}O_2$	»	»	15.23,	»	22.09.
Gef.	»	»	14.83,	»	22.01, 22,32.

Wenn sich daher Marie schliesslich für die niedere Formel entscheidet, so geschieht dies hauptsächlich, weil der aus der Cerotinsäure mit Jod und Phosphor gewonnene Kohlenwasserstoff bei $53^1/_2$—54^0 schmilzt. Krafft[1]) hatte nun früher für den Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{50}$ den Schmp. 51.1^0, für $C_{27}H_{56}$ 59.5^0 gefunden und angegeben, dass für je ein Kohlenstoffatom die Schmelztemperatur um rund 3^0 steigt. Es würde demnach der aus Cerotinsäure gewonnene Kohlenwasserstoff die Stelle von $C_{25}H_{52}$ einzunehmen haben. Man wird zugeben, dass auch dieser Grund ziemlich trügerisch ist.

Dagegen versprach die Titration der freien Cerotinsäure, die merkwürdiger Weise noch nicht ausgeführt wurde, weit sichere Ergebnisse, sobald sie mit nicht zu geringen Mengen Substanz unternommen wurde. Je 2 g dieser Säure erfordern nämlich an $\frac{n}{2}$-Alkali bei der Zusammensetzung:

$C_{25}H_{50}O_2$: 10.47 ccm, $C_{26}H_{52}O_2$: 10.10 ccm, $C_{27}H_{54}O_2$: 9.76 ccm.

Unterschiede, die weit ausserhalb der Fehlergrenzen liegen.

Es wurde deshalb aus dem reinen Cerotinsäurecerylester die Cerotinsäure derart abgeschieden, dass nach vollendeter Verseifung vermittelst obiger Methode die verdünnte alkalische Lösung durch Kochen von Alkohol und Benzin befreit und mit Chlorcalcium versetzt wurde. Das Gemisch der ausfallenden Calciumsalze und des Cerylalkohols wurde an der Pumpe abgesaugt und ausgewaschen, dann auf Thon getrocknet und im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aceton getrennt. Aus dem hier zurückbleibenden Kalksalz wurde schliesslich die Säure regenerirt und durch wiederholte Krystallisation gereinigt. Dieselbe erfolgt am besten aus Benzin oder Eisessig, wogegen die Reinigung aus Alkohol durchaus vermieden werden muss. Eine hieraus krystallisirte Säure zeigte eine zu niedrige Säurezahl und ergab eine Verseifungszahl, enthielt mithin Aethylester, der sich trotz Abwesenheit von Mineralsäure durch blosses Kochen der Componenten gebildet hatte. Uebrigens macht auch Marie darauf aufmerksam, dass nur beim Krystallisiren aus Petroläther und Aether, nicht aber aus Alkohol scharf schmelzende Säure erhalten werde, ohne den Grund hierfür

[1]) Diese Berichte, **15**, 1687 und 1711.

zu erkennen. Die so erhaltene reine Cerotinsäure schmolz scharf bei $78^1/_2{}^0$ (Marie giebt an 77.5^0 uncorr. und 77.9^0 corr.) und ergab beim Bestimmen der Säurezahl folgende Resultate:

Verbrauch an $\frac{n}{2}$-Na O H auf 2 g Substanz	Säurezahl	Theorie für $C_{25}H_{50}O_2$	Theorie für $C_{26}H_{52}O_2$	Theorie für $C_{27}H_{54}O_2$
10.10 ccm	141.4	143.6	141.4	136.6
10.17 »	142.4			
9.98 »	139.7			
10.00 »	140.0			
10.04 »	140.5			
10.10 »	141.4			

Die Bestimmung der Säurezahl wurde durch Titration von je 2 g Substanz, in heissem Petroläther gelöst, mit $\frac{n}{2}$- oder $\frac{n}{4}$-Alkali vorgenommen. Es erscheint hiernach die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ für die Cerotinsäure vollkommen sichergestellt. Allerdings fehlt, genau genommen, noch der Nachweis von der Identität der aus Bienen- und chinesischem Wachs hergestellten Säure, wenn man die alten Brodie'schen Angaben und die fast völlige Uebereinstimmung aller physikalischen Eigenschaften zwischen der Marie'schen und meiner Säure nicht als ausreichend betrachten will.

Der Cerylalkohol muss nach früheren Untersuchungen derselben Reihe angehören, wie die Cerotinsäure, denn er ist mit Natronkalk glatt in jene überzuführen. Um aber sicher zu gehen, wurde der durch Spaltung des Cerotinsäurecerylesters gewonnene und, wie oben angegeben, isolirte Alkohol mit Essigsäureanhydrid in sein Acetat übergeführt, und dieses durch Krystallisation aus Benzin gereinigt. Es schmolz bei $63^1/_2{}^0$ und ergab bei der Verseifung folgende Resultate:

Verbrauch an $\frac{n}{2}$-Alkali auf 2 g Substanz	Verseifungszahl	Theorie für					
		$C_{25}H_{51} . C_2H_3O_2$		$C_{26}H_{53} . C_2H_3O_2$		$C_{27}H_{55} . C_2H_3$(	
		$\frac{n}{2}$-Alkali auf 2 g Substanz	Verseifungszahl	$\frac{n}{2}$-Alkali auf 2 g Substanz	Verseifungszahl	$\frac{n}{2}$-Alkali auf 2 g Substanz	Verse fungsz
9.42 ccm	131.9	9.76 ccm	136.6	9.44 ccm	131.1	9.12 ccm	172.
9.36 »	131.0						
9.26 » (?)	129.6						
9.51 »	133.1						

Es ist also auch für den Cerylalkohol die Formel $C_{26}H_{54}O$ und somit für den Cerotinsäurecerylester, in Uebereinstimmung mit den bei der Verseifung erhaltenen Resultaten, die Zusammensetzung $C_{26}H_{51}O_2 . C_{26}H_{53} = C_{52}H_{104}O_2$ sicher erwiesen.

247. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution der riechenden Bestandtheile des Sellerieöls.

(Eingeg. am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Vor Kurzem [1]) haben wir gezeigt, dass sich aus den hochsiedenden Antheilen des Sellerieöls zwei Verbindungen erhalten lassen, die wir

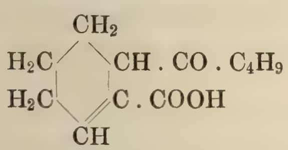
Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, und Sedanolsäure, $C_{12}H_{20}O_3$,

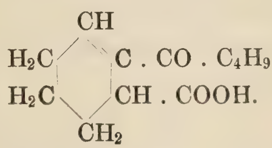
genannt haben. Die letztere Säure geht mit der grössten Leichtigkeit in das entsprechende Lacton, das

Sedanolid, $C_{12}H_{18}O_2$,

über, während die erstere eine beständige Ketonsäure ist.

Aus den Spaltungsproducten des Sedanonsäureoxims haben wir ferner gefolgert, dass, wenn durch die spaltenden Reagentien eine Ringschliessung nicht erst herbeigeführt, die Constitution der Sedanonsäure mit einiger Wahrscheinlichkeit in einer der folgenden Formeln ihren Ausdruck finden wird.

I. 

oder II. 

Die weitere Untersuchung, von welcher in den folgenden Abhandlungen ausführlich die Rede ist, hat nun alle Zweifel behoben und hat gezeigt, dass die erste Formel mit allen Thatsachen in guter Uebereinstimmung steht.

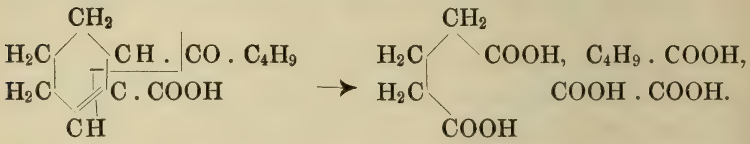
Es ist vor Allem anzuführen, dass die Sedanonsäure selbst beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr keine Veränderung erfährt, während dieses Reagens bekanntlich die Verwandlung ungesättigter Verbindungen in cyklisch gebaute Körper mit Leichtigkeit herbeiführt. Ferner geht die Sedanonsäure durch Reduction mit Natrium und Alkohol in eine nur um vier Wasserstoffatome reichere Alkoholsäure,

$$C_{12}H_{22}O_3 = C_{11}H_{20}(OH) . COOH$$

über, welche gegen alkalische Permanganat-Lösung beständig ist und daher keine doppelte Bindung enthalten kann. Wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, dass auch bei dieser Reaction eine Ringschliessung erfolgt ist, muss man zugeben, dass die Sedanonsäure nur eine einzige Doppelbindung enthält und mithin ein Cyclohexenderivat darstellt.

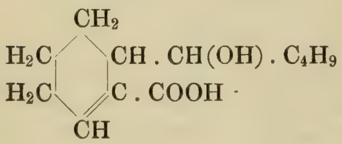
[1]) Diese Berichte **30**, 492 und 501.

Für die oben angeführte Formel spricht schliesslich auch der Verlauf der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Die Sedanonsäure liefert dabei in anscheinend gleichmolekularen Mengen: Normale Valeriansäure, normale Glutarsäure und Oxalsäure. Diese Spaltung ist mit beiden obigen Formeln verträglich, scheint uns aber namentlich der ersteren das Wort zu reden:

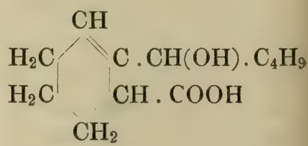


Die Entstehung der normalen Valeriansäure beweist ferner, dass die in der Sedanonsäure enthaltene Butylkette gestreckt ist und dass folglich das bei der Spaltung des Sedanonsäureoxims [1]) sich bildende Amin thatsächlich normales Butylamin sein muss.

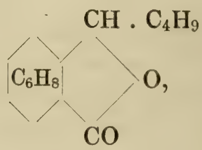
Der Vergleich der Zusammensetzung der Sedanon- und Sedanol-Säure, führt unwillkürlich zu der Vermuthung, dass diese Verbindungen zu einander in der Beziehung einer Ketonsäure zu der entsprechenden Alkoholsäure stehen, und haben wir daher gleich von Anfang an für die Sedanolsäure und das Sedanolid folgende Formeln in Betracht gezogen:

I. 

oder

II. 

und



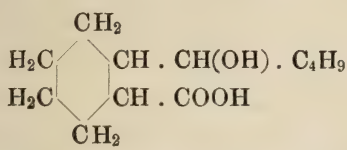
nach welchen das Letztere als ein tetrahydrirtes Butylphtalid aufzufassen wäre. Indessen schienen die ersten Versuche für einen solchen Zusammenhang wenig zu sprechen. Die Sedanonsäure erweist sich gegen Natriumamalgam als sehr beständig, wird nur bei Siedehitze angegriffen und liefert dabei eine anscheinend ölige, mit der Sedanolsäure zwar gleichzusammengesetzte, aber damit nicht identische Säure.

Ungleich erfolgreicher war hingegen der umgekehrte Versuch, aus der Sedanolsäure zu einem bekannten Derivate der Sedanonsäure zu gelangen. Die erstere, welche auch gegen Natriumamalgam beständig ist, lässt sich noch besser, als die Sedanonsäure durch Natrium und

[1]) Diese Berichte 30, 504.

Alkohol reduciren. Das Reactionsproduct ist aus beiden Säuren dasselbe, die oben erwähnte gesättigte Alkoholsäure von der Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_3$.

Diese Verbindung, welche nur die folgende Constitution haben kann:



und somit *o*-Oxyamylhexahydrobenzoësäure darstellt, ist der schönste Körper der ganzen Gruppe; sie bildet eine Masse von weissen, wolligen, ungemein voluminösen, feinsten Nadeln, welche bei 131° schmelzen, obschon der Schmelzpunkt zuweilen selbst bei 113—114° und bei 119—120° beobachtet werden konnte. Sie ist ungleich beständiger, als die Sedanolsäure, kann aber beim längeren Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt und am besten durch Behandlung mit Acetylchlorid in das entsprechende ölige Anhydrid übergeführt werden, welches, ebenso wie das Sedanolid, namentlich bei grösserer Verdünnung, den charakteristischen Geruch der Sellerie besitzt.

Durch diesen Versuch ist somit der Zusammenhang der Sedanonsäure mit der Sedanolsäure bewiesen und bleibt nur noch die Lage der Doppelbindung in der letzteren unbestimmt. Um auch diese Frage ihrer Lösung entgegenzuführen, haben wir die Sedanolsäure in der Kälte mit 2-procentiger Kaliumpermanganat-Lösung oxydirt. Der Verlauf der Reaction ist in diesem Falle besonders interessant, da sich gleichzeitig zwei verschiedene Processe abspielen. Zum grössten Theile wird die Sedanolsäure in die entsprechende aromatische Säure, durch Oxydation der vier additionellen Wasserstoffe, verwandelt, während sie nur zum geringen Theile die Aufspaltung und Oxydation zu aliphatischen Säuren erleidet.

Da die entstehende *o*-Oxyamylbenzoësäure (2^1-Pentylolphenmethylsäure) sich in ihren Eigenschaften von der ursprünglichen hydrirten Säure wenig unterscheidet, und sich noch leichter, als diese in das entsprechende Lacton, das normale Butylphtalid verwandelt, welches ebenfalls einen sellerieartigen Geruch besitzt

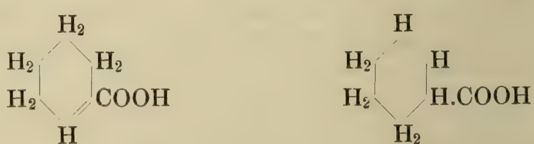


so wäre es sehr leicht gewesen, die neue Säure zu übersehen, wenn sie nicht, zum Unterschiede von der Sedanolsäure, sich als perman-

ganatbeständig erwiesen hätte. Die ausserordentliche Bedeutung der von Baeyer'schen Permanganatprobe kann nur der vollständig würdigen, welcher, wie wir, in die Lage kommt, Säuren von verschiedenem Sättigungsgrade von einander unterscheiden und trennen zu müssen. Die neue Säure, $C_{12}H_{16}O_3$, bildet kleine, zu Warzen vereinigte Nädelchen, welche bei 71—72° schmelzen. Sie geht, wie gesagt, noch leichter, als die Sedanolsäure in das entsprechende Anhydrid, das Butylphtalid, ein bei 177—178° bei 15 mm Druck siedendes Oel über, welches einen sellerieartigen, wenngleich etwas süsslicheren Geruch besitzt. Obwohl in der Kälte gegen Kaliumpermanganat beständig, wird sie bei Wasserbadtemperatur langsam von diesem Oxydationsmittel angegriffen und liefert dabei Phtalsäure und Phenylglyoxylcarbonsäure, ($COOH . C_6H_4 . CO . COOH$). Die Zugehörigkeit der Sedanol- und Sedanon-Säure zu Derivaten der hydrirten Phtalsäuren wird durch diesen Versuch nochmals bewiesen.

Ausser der *o*-Oxyamylbenzoësäure entsteht bei der Oxydation der Sedanolsäure mit 2-procentiger Permanganat-Lösung in der Kälte eine Reihe aliphatischer Säuren, welche, wie gesagt, von einem gleichzeitig stattfindenden Spaltungsvorgang herrühren. Die Trennung und Erkennung der einzelnen Producte war hier etwas schwieriger, als bei der Oxydation der Sedanonsäure, weil die Gegenwart einer syrupösen Säure die glatte Aufarbeitung sehr erschwerte. Wir konnten jedoch dabei die folgenden Substanzen sicher erkennen: Normale Valeriansäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure.

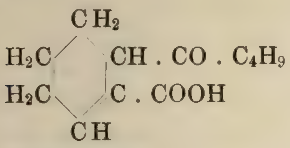
Die Entstehung dieser Stoffe ist auch in diesem Falle mit beiden Formeln verträglich, welche wir gleich von Anfang an als wahrscheinlich erkannt hatten, und wenn wir für die Sedanolsäure diesmal der zweiten Formel den Vorzug geben möchten, so geschieht dies namentlich in Hinblick auf ihre leichte Verwandlung in die enthydrirte aromatische Oxyamylbenzoësäure. Es ist nämlich bekannt, dass die Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure [1]) sich sehr leicht zu Benzoësäure oxydirt, während die Δ^1-Tetrahydrosäure [2]) dieses nicht thut.



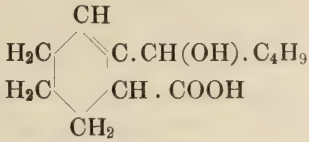
Dies könnte vielleicht der Grund sein, warum sich die Sedanonsäure nicht in die entsprechende Valerylobenzoësäure überführen lässt, während die Sedanolsäure so leicht Oxyamylbenzoësäure liefert.

[1]) Aschan, Ann. d. Chem. **271**, 272. [2]) Aschan, ibid. **271**, 245.

Ohne die Frage als endgültig gelöst betrachten zu wollen, möchten wir daher für die beiden Säuren folgende Formeln als wahrscheinlich hinstellen:



Sedanonsäure

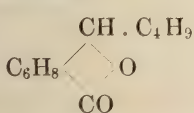


Sedanolsäure.

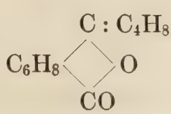
Die erstere wäre somit als *o*-Valeryl-Δ^1-tetrahydrobenzoësäure, die zweite als *o*-Oxyamyl-Δ^5-tetrahydrobenzoësäure aufzufassen.

Wir haben schon in unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand hervorgehoben [1]), dass die Sedanonsäure nicht als solche im Sellerieöle vorkommen kann, da sie sich daraus nicht durch kohlensaure Alkalien ausziehen lässt. Sie entsteht erst beim Kochen des Oeles mit Aetzkali. Da wir bei der Verseifung keine alkoholartige Verbindung erhalten konnten, und auch der ganze Vorgang einem Esterverseifungsprocess wenig entspricht, erscheint die Vermuthung gerechtfertigt, auch in diesem Falle ein Lacton als die im Sellerieöle enthaltene Verbindung zu betrachten, aus dem durch Verseifung die Ketonsäure entsteht. Die Sedanonsäure lässt sich in der That, ähnlich wie die Lävulinsäure, sowohl durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure als namentlich durch Behandlung mit Acetylchlorid in ein nach Sellerieöl riechendes Anhydrid verwandeln. Wir haben zwar das entstehende Product nicht ausführlich untersucht, doch konnten wir feststellen, dass z. B. durch Erhitzen der Sedanonsäure mit Acetylchlorid im Rohr auf 100°, sich dieselbe in eine ölige, in kohlensauren Alkalien unlösliche Flüssigkeit verwandelt, die wahrscheinlich ein Acetylderivat ist. Dasselbe zerfällt bei der Destillation in Essigsäure und ein nach Sellerie riechendes Oel, welches beim Verseifen mit Kali die Sedanonsäure zurückbildet.

Als riechende Bestandtheile des Sellerieöls könnten daher das Sedanolid und ein z. B. der folgenden Formel entsprechendes Anhydrid der Sedanonsäure



Sedanolid

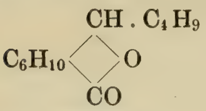
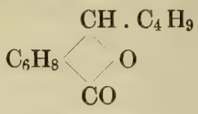
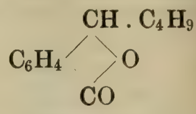


Anhydrid der Sedanonsäure

betrachtet werden.

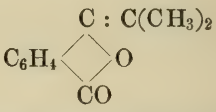
[1]) Diese Berichte **30**, 493 und 496.

Da nun die verschiedensten in dieser Arbeit erwähnten Stoffe in mehr oder minder ausgesprochenem Maasse Selleriegeruch besitzen:

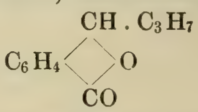
  

Hexahydro- Tetrahydro- Butylphtalid

erschien es uns der Mühe werth, ein bekanntes Derivat des Phtalides näher kennen zu lernen. Wir haben uns daher nach Roser[1]) das Phtalylisopropyliden:



sowie dessen Reductionsproduct, wahrscheinlich:



dargestellt und konnten feststellen, dass namentlich die letztere Verbindung einen an Sellerie erinnernden Geruch wirklich besitzt.

Weitere Untersuchungen über derartige Körper werden wir demnächst veranlassen.

Wir können zum Schlusse die Feder nicht niederlegen, ohne nochmals den Inhabern der Firma Schimmel & Co. in Leipzig unsere Dankbarkeit auszusprechen, da dieselben in zuvorkommendster Weise unsere Arbeit gefördert haben.

Bologna, im Mai 1897.

---

248. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Sedanonsäure.

(Eigegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn P. Jacobson.)

Wir geben in dieser Abhandlung die auf die Untersuchung der Sedanonsäure bezüglichen Versuche in kurzer Beschreibung wieder.

Reduction mit Natrium und Alkohol

o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure (2^1) Pentylolcyklohexanmethylsäure).

Eine eitelalkoholische Lösung (600 ccm) von Sedanonsäure (6 g) wird mit Natrium im siedenden Wasserbade gesättigt und hierauf, nach Zusatz von Wasser, vom Alkohol befreit. Die alkalische Flüssigkeit scheidet beim Einengen das organische Salz als ölige

[1]) Diese Berichte **17**, 2776.

bräunlich gefärbte Seife aus, die beim Erkalten erstarrt. Die abgezogene Seife wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Es erfolgt eine milchige Ausscheidung, die mit Aether aufgenommen wurde; der ätherische Auszug liefert schon beim freiwilligen Eindunsten weisse Krystallnadeln, welche beim Zusetzen von Petroläther die Lösung breiartig erfüllen. Auf einem Filter gesammelt und mit Petroläther sorgfältig ausgewaschen, bilden sie eine wollige, weiche, verfilzte Masse. Sie sind gleich analysenrein.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{22}O_3$.

Procente: C 67.29, H 10.28.

Gef. » » 67.16, » 10.28.

Die so erhaltene Säure schmolz bei 111—112°, durch Umkrystallisiren aus Essigester konnte der Schmelzpunkt jedoch auf 120° gebracht werden. Die aus Sedanolsäure (siehe nächste Abhandlung) erhaltene Säure gab nach öfterem Umkrystallisiren ein Präparat, welches sogar bei 131° schmolz.

Die neue Säure ist in Aether, Essigester und Benzol löslich, in Petroläther dagegen unlöslich. Ihre Lösung in Natriumcarbonat ist auf 2-procentige Permanganatlösung in der Kälte ohne Einwirkung, die violette Färbung bleibt 24 Stunden lang bestehen. Wie in der vorhergehenden, einleitenden Abhandlung gezeigt wurde, kommt dieser Säure die folgende Formel zu, sie geht daher mit Leichtigkeit in das normale Hexahydrobuthylphtalid über.

$$C_6H_{10}\left\langle\begin{array}{l}CH(OH).C_4H_9\\ COOH\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_{10}\left\langle\begin{array}{l}CH.C_4H_9\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right.$$

Sie kann anscheinend beliebig lange aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern, und verträgt auch ein kurzes Aufkochen mit Wasser; beim längeren Sieden macht sich jedoch Selleriegeruch bemerkbar, und die Säure geht theilweise in das Anhydrid über. Diese Verwandlung erfolgt sofort beim Kochen in Eisessiglösung oder durch Lösen in Acetylchlorid. Im letzteren Falle erhält man durch freiwilliges Verdunsten des Reagens ein in kohlensauren Alkalien unlösliches, nach Sellerie riechendes, farbloses Oel, welches durch Verseifung mit Aetzkali die ursprüngliche Säure zurückbildet.

Entsprechend ihrer Constitution als Alkoholsäure wird sie von Hydroxylamin nicht angegriffen.

Die bei der Reinigung der schon beschriebenen Oxysäure ablaufenden Aether-Petroläther-Mutterlaugen enthalten noch andere Substanzen, auf die hier nicht eingegangen wird.

Reduction mit Natriumamalgam.

Die Sedanonsäure wird in der Kälte von diesem Reagens nicht verändert. Beim Kochen mit 3-proc. Amalgam erhält man durch Ansäuern und Ausäthern ein dickflüssiges Oel, das wir nicht zum Erstarren bringen konnten. Die so erhaltene Verbindung ist eine um zwei Wasserstoffe reichere Säure und ist nicht permanganatbeständig. Ihre Zusammensetzung, welche der Formel

$$C_{12}H_{20}O_3$$

entspricht, haben wir aus der Analyse des Silbersalzes, einer weissen käsigen Fällung, hergeleitet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{19}AgO_3$.

Procente C 45.14, H 5.95.

Gef. » » 45.38, » 6.52.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation der Sedanonsäure mit Chamäleon verläuft in sehr befriedigender und glatter Weise; die dabei entstehenden Producte sind, wie in der Einleitung erwähnt wurde, norm. Valeriansäure, norm. Glutarsäure und Oxalsäure.

Die eisgekühlte Lösung von 4 g Sedanonsäure in 100 ccm alkalischem (2 g) Wasser entfärbt, beim langsamen Eintragen, 650 ccm einer 2-procentigen Kaliumpermanganatlösung; die rothe Farbe des Reagens bleibt hierauf längere Zeit bestehen. Die von den Manganoxyden ablaufenden Filtrate werden stark eingeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Dampfstrome destillirt. Auf diese Weise kann man alle Baldriansäure entfernen.

Das Destillat wurde in bekannter Weise theils in das Silber und theils in das Calcium-Salz verwandelt. Ersteres hatte die Zusammensetzung des valeriansauren Silbers:

Analyse: Ber. für $C_5H_9AgO_2$.

Procente: Ag 51.67.

Gef. » » 51.83, 52.01, 52.01[1]).

Letzteres bewies durch den Krystallwassergehalt, dass wirklich normale Valeriansäure vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}CaO_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.92.

Gef. » H_2O 6.69.

» Ber. für $C_{10}H_{18}CaO_4$.

Procente: Ca 16.53.

Gef. » » 16.97.

Die bei der Dampfdestillation zurückbleibende saure Flüssigkeit wurde nun wiederholt ausgeäthert. Man erhält so eine krystallinische

[1]) Die drei Bestimmungen wurden mit drei verschiedenen Fractionen ausgeführt zum Beweise, dass keine andere flüchtige Säure vorhanden war.

etwas gefärbte Masse, welche in wässriger Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorcalcium gefällt wurde. Der in Essigsäure unlösliche Niederschlag ist oxalsaurer Kalk. Das Filtrat enthält nur mehr die norm. Glutarsäure. Noch einmal angesäuert und ausgeäthert liefert es eine krystallinische braungefärbte Masse, die, nach dem Trocknen, aus Benzol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wurde. Wir erhielten so farblose, breite Blätter vom Schmelzpunkt 96—97°. Aussehen uud Schmelzpunkt entsprachen völlig jenen eines zum Vergleiche herangezogenen Präparates normaler Glutarsäure.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_4$.

Procente:	C 45.46,	H 6.06.
Gef. »	» 45.19,	H 6.06.

Die drei Säuren, von welchen hier die Rede gewesen, entstehen aus der Sedanonsäure in anscheinend gleichmolekularen Mengen.

Bologna, im Mai 1897.

---

249. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Sedanolsäure und das Sedanolid.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Wie aus der Einleitung hervorgeht, ist für die Erkennung der Constitution der Sedanolsäure wiederum die Reduction mit Natrium und Alkohol und die Oxydation mit Permanganat entscheidend gewesen, wir geben hier eine kurze Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

1) Reduction mit Natrium und Alkohol.

Eine Lösung von 15 g frisch dargestellter Sedanolsäure in 500 ccm sorgfältig entwässertem Alkohol wurde anfangs in der Kälte, hierauf auf dem kochenden Wasserbade mit Natrium gesättigt. Die mit Wasser versetzte Lösung giebt, nach Vertreibung des Alkohols und starkem Einengen, eine hellbraune, sehr bald fest werdende Seife, welche sich leicht von der Unterlauge trennen lässt. Die hellgelbe wässrige Lösung der Seife haben wir in guter Eiskühlung vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, bis keine Fällung mehr entstand; letztere, anfangs zähflüssig, erstarrt alsbald krystallinisch und kann leicht abgesaugt werden. Um sie von anhängender Schwefelsäure zu befreien, haben wir die feste Masse in wenig Aether gelöst, die ätherische Flüssigkeit wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium

getrocknet. Um jede Erwärmung zu vermeiden[1]), haben wir den Aether im Vacuum theilweise verjagt, bis die Säure sich auszuscheiden anfing. Durch Zusatz von Petroläther erfüllt sich die Flüssigkeit mit voluminösen, wolligen, feinen Nadeln, welche, auf ein Filter gebracht, eine weisse, stark verfilzte Masse bilden. In den ätherischen Mutterlaugen befindet sich eine weitere, nicht unbeträchtliche Säuremenge, zum grössten Theil als Lacton, in Lösung; sie wurden deshalb eingedunstet und der Rückstand mit Kali verseift. Die alkalische Lösung giebt durch Wiederholung der ganzen Behandlung eine neue Ausscheidung der verfilzten Nadeln.

Die so erhaltene Säure ist aber gegen Permanganat noch nicht völlig beständig; sie wurde daher in Natriumcarbonatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung mit 2-procentiger Permanganatlösung versetzt, wozu wenige Cubikcentimeter der letzteren genügten. Aus dem erhaltenen Filtrate wurde die Säure wieder frei gemacht und im Vacuum getrocknet. Aus Essigester umkrystallisirt schmolzen die feinen verfilzten Nadeln bei 131°. Die ursprüngliche Säure zeigte den Schmelzpunkt 119—120°. Sie ist identisch mit der Oxysäure aus Sedanonsäure.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{22}O_3$.

Procente: C 67.29, H 10.28.

Gef. » » 66.96, » 10.27.

In den Aether-Petroläthermutterlaugen hinterbleiben auch in diesem Falle ölige Stoffe, die wir nicht weiter berücksichtigt haben.

2) Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Dazu haben wir in der Regel nicht erst die freie Sedanolsäure dargestellt, sondern direct das Sedanolid verwendet. Letzteres wurde mit der nöthigen Menge Aetzkali durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade verseift und in die eisgekühlte alkalische Flüssigkeit 2-procentige Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung eingetragen. Auf 3 g Sedanolsäure verbraucht man 275 ccm der Permanganatlösung. Die von den Manganoxyden ablaufenden Filtrate werden zunächst vorsichtig auf dem Wasserbade eingeengt oder im Vacuum concentrirt. Vorsicht ist hierbei deshalb geboten, weil, wenn die Flüssigkeit nicht stark alkalisch ist, das Natriumsalz der neugebildeten Säure, ebenso wie jenes der Sedanolsäure[2]), unter An-

[1]) Diese Vorsicht ist vielleicht bei der relativen Beständigkeit der Oxyamylhexahydrobenzoësäure überflüssig, sonst ist aber die hier gegebene Darstellungsart jener in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten vorzuziehen.

[2]) Dieser Umstand liess uns anfangs vermuthen, es sei die Sedanolsäure zum Theil unverändert geblieben.

hydridbildung hydrolysirt wird. Daher tritt beim starken Eindampfen der Lösungen leicht Selleriegeruch auf.

Wie wir in der einleitenden Abhandlung auseinandergesetzt haben, spielen sich bei der Oxydation der Sedanolsäure gleichzeitig zwei verschiedene Processe ab. Die Säure oxydirt sich zum grössten Theil ohne Ringsprengung zur aromatischen Oxyamylbenzoësäure, während ein geringerer Antheil aufgespalten und abgebaut wird. Wir wollen demgemäss dieses Kapitel zur besseren Uebersichtlichkeit in zwei Unterabtheilungen zerlegen.

a) Die *o*-Oxyamylbenzoësäure (2¹-Pentylolphenmethylsäure) und das Butylphtalid.

Die oben erwähnten, genügend eingeengten Filtrate werden bei guter Eiskühlung vorsichtig mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt. Die anfangs butterweiche Ausscheidung wird nach kurzer Zeit krystallinisch und kann daher leicht von der sauren wässrigen Flüssigkeit getrennt werden. In dieser letzteren sind die aliphatischen Spaltungsproducte enthalten, von welchen weiter unten die Rede sein wird. Auf dem Filter bleibt die obengenannte aromatische Alkoholsäure.

Die so erhaltene Säure verwandelt sich mit der grössten Leichtigkeit in das entsprechende Lacton, das Butylphtalid, namentlich wenn sie geringe Mengen Schwefelsäure, die offenbar katalytisch wirkt, enthält. Es kann leicht vorkommen, dass, wenn man die abfiltrirte Säure im Vacuumexsiccator über Nacht stehen lässt, sie sich in eine butterweiche Masse verwandelt oder ganz verflüssigt. Zur Reindarstellung der Säure empfiehlt es sich daher, die obenerwähnte Fällung sofort in Aether zu lösen, die ätherische Flüssigkeit mit Wasser auszuwaschen und mit Chlorcalcium zu trocknen. Aus der im Vacuum concentrirten ätherischen Lösung fällt man die Säure mit Petroläther, und die so erhaltene krystallinische, schneeweisse Masse kann weiter durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther gereinigt werden. Bei allen diesen Operationen bleibt immer ein Theil der Säure als Anhydrid in dem Lösungsmittel zurück. Sie bildet weisse, zu Warzen vereinigte Nädelchen und schmilzt bei 71—72°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$.

	Procente:	C 69.23,	H 7.69.
Gef.	»	» 69.37, 68.83,	» 8.09, 8.05.

Die *o*-Oxyamylbenzoësäure übt in alkalischer Lösung auf Permanganat in der Kälte keine Wirkung aus. Sie ist in Aether, Benzol, Essigäther leicht, in Petroläther unlöslich. Auch die reine Säure geht leicht beim längeren Aufbewahren in das Butylphtalid über.

Wir haben auch das Silbersalz dargestellt, welches eine weisse käsige Fällung darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}AgO_3$.

Procente: C 45.71, H 4.76, Ag 34.28.

Gef. » » 45.82, » 5.16, » 34.06.

Das Butylphtalid haben wir nicht erst besonders darzustellen brauchen, wir haben es an Stelle der Säure durch freiwillige Zersetzung der letzteren sehr oft unfreiwillig erhalten. Es bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit, die bei 15 mm den Siedepunkt 177—178° zeigt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$.

Procente: C 75.79, H 7.37.

Gef. » » 75.31, » 7.75.

Das Butylphtalid hat, namentlich bei grösserer Verdünnung, einen deutlichen Selleriegeruch, der daneben jedoch etwas Süssliches hat, was beim Sedanolid nicht der Fall ist.

Die Ausbeute an Oxyamylbenzoësäure bezw. an Butylphtalid ist eine reichliche, aus 25 g Sedanolid haben wir etwa 19 g Rohbutylphtalid erhalten.

Obwohl in der Kälte gegen Permanganat beständig, lässt sich die *o*-Oxyamylbenzoësäure in der Wärme sehr glatt zu Phenylglyoxylcarbonsäure und weiter zu Phtalsäure oxydiren:

$$C_6H_4<^{CH(OH).C_4H_9}_{COOH} \rightarrow C_6H_4<^{CO.COOH}_{COOH} \rightarrow C_6H_4<^{COOH}_{COOH}.$$

Zu diesem Zwecke haben wir 3 g Butylphtalid mit Kali verseift und die entstandene, auf 75 ccm aufgefüllte Lösung im stark kochenden Wasserbade mit 5-procentiger Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Dabei wurden 350 ccm der letzteren verbraucht. Die von dem Manganniederschlag ablaufenden Filtrate wurden eingeengt, angesäuert und ausgeäthert. Der dickflüssige Aetherrückstand erstarrt alsbald theilweise krystallinisch; er riecht nach Ameisen- und Essig-Säure, jedoch nicht nach den höheren Fettsäuren. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus Wasser gereinigt. Das so erhaltene Product hatte den Schmelzpunkt 208° und alle Eigenschaften der Phtalsäure.

Analyse: Ber. für $C_8H_6O_4$.

Procente: C 57.84, H 3.62.

Gef. » » 57.96, » 3.94.

Der flüssige Antheil des Oxydationsproductes erstarrt im Vacuumexsiccator nach längerer Zeit ebenfalls, ist aber in Wasser leicht löslich und enthält die Phenylglyoxylcarbonsäure.

Zur sicheren Erkennung derselben haben wir den erwähnten leicht löslichen Rückstand in Eisessig gelöst und mit einer essigsauren

Phenylhydrazinlösung gekocht. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser entsteht eine reichliche hellgelbe Fällung, die aus Alkohol gereinigt wurde. Die Phenylhydrazinverbindung bildet farblose Nädelchen, welche bei 114° schmelzen und mit der von Henriques[1]) aus Carboxyphenylglyoxylsäure erhaltenen Substanz identisch sind.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_3$.

Procente: N 10.53.

Gef. » » 10.38.

Henriques fand den Schmelzpunkt 114—115°.

b) Die Spaltungsproducte der Sedanolsäure.

Die wässrige Flüssigkeit, welche durch Filtration von der ausgeschiedenen Oxyamylbenzoësäure getrennt wird, enthält, wie oben erwähnt, die aliphatischen Spaltungsproducte der Sedanolsäure. Die vollständige Analyse derselben ist in diesem Falle sehr erschwert durch das Auftreten einer syrupförmigen Säure, über deren Natur wir nicht Aufschluss erhalten konnten. Ganz ähnliche Erfahrungen hat v. Baeyer bei der Oxydation der Δ^2-Tetrahydrophtalsäure gemacht[2]).

Das saure Filtrat wurde zunächst behufs Einengung neutralisirt, dann aufs Neue angesäuert und mit Wasserdampf bis zum Aufhören der sauren Reaction destillirt. Auf diese Weise wird die normale Valeriansäure von den übrigen, nicht flüchtigen Spaltungsproducten getrennt.

Das Destillat enthält aber auch kleine Mengen von Butylphtalid, das offenbar aus in Lösung gegangener Säure herstammt. Beim Neutralisiren mit Natriumcarbonat bleibt es ungelöst und kann durch Filtration beseitigt werden. Zu seiner vollständigen Entfernung ist aber eine erneuerte Destillation der angesäuerten Flüssigkeit und eine nochmalige Behandlung mit kohlensaurem Natrium nöthig. Das so gereinigte Destillat wird schliesslich mit Calciumcarbonat gesättigt und das beim Eindampfen sich ausscheidende Calciumvalerianat aus Wasser umkrystallisirt. Die folgende Analyse beweist, dass auch in diesem Falle normale Valeriansäure vorlag.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$.

Procente: H_2O 6.92.

Gef. » » 7.03.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca$.

Procente: Ca 16.53.

Gef. » » 16.82.

[1]) Diese Berichte 21, 1609.

[2]) Ann. d. Chemie 258, 201.

Der bei der Destillation der Valeriansäure hinterbleibende Rückstand wurde wiederholt ausgeäthert. Man erhält so einen hellgelben Syrup, aus dem sich beim längeren Stehen weisse Krystalle ausscheiden; letztere können leicht durch Absaugen von dem flüssigen Antheil getrennt werden. Sie bestehen aus Oxalsäure und Bernsteinsäure. Ihre wässrige Lösung wurde zunächst neutralisirt und dann mit Chlorcalcium und Essigsäure gefällt. Die vom Calciumoxalat ablaufende Flüssigkeit gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern eine krystallinische Säure, welche aus Wasser unter Zugabe von Thierkohle sich leicht reinigen liess. Sie schmolz bei 184—185° und hatte alle Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Der hellgelbe, dicke Syrup ist nicht vollkommen in kohlensaurem Natron löslich, und konnte so eine kleine Menge eines gelben Oeles abgeschieden werden. Aus dem Filtrate liess sich die syrupförmige Säure wiedergewinnen, die sich aber in wenig Wasser nicht vollständig auflöste. Ohne indessen darauf weiter Rücksicht zu nehmen, wurde das Ganze in das Barytsalz verwandelt, dessen wässrige Lösung beim Eindampfen eine schwerlösliche halbfeste Masse ausschied. Ueber die Natur dieses schwerlöslichen Salzes konnten wir nicht ins Klare kommen; der löslichere Antheil, welcher beim weiteren Eindampfen krystallinisch erstarrt, besteht sehr wahrscheinlich aus dem Barytsalze der normalen Glutarsäure. Er lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet grosse, weisse, aus dicken Nadeln bestehende Warzen. Die Analyse gab keine sehr scharfen Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_5H_6BaO_4 + 5H_2O$.

Procente: H_2O 25.2.

Gef. » » 23.7.

Analyse: Ber. für $C_5H_6BaO_4$.

Procente: Ba 50.9.

Gef. » » 50.25.

Das glutarsaure Baryum krystallisirt mit 5 Mol. Wasser und ist in Wasser leicht löslich[1]).

3. Einwirkung von Cyankalium auf Sedanolid.

Vor Kurzem haben J. Bredt und J. Kallen[2]) gezeigt, dass sich Cyanwasserstoff an ungesättigte Säuren und auch an ungesättigte Lactone anlagert und die entsprechenden gesättigten Nitrile liefert. In Hinblick auf die schwere Zugänglichkeit des Sedanolids haben wir versucht, diese Reaction durchzuführen, was wir selbstverständlich unterlassen hätten, wenn das Sedanolid schon bekannt oder allgemein zugänglich gewesen wäre.

[1]) Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, 667.

[2]) Ann. d. Chemie **293**, 352.

Die Anlagerung gelingt auch in diesem Falle, doch haben wir nicht das entstehende Nitril näher untersucht, sondern dasselbe gleich in die entsprechende Hydrosedanolidcarbonsäure übergeführt. Die zugehörige Dicarbonsäure konnten wir nicht erhalten, dieselbe geht, ebenso wie beim Alantolacton, sofort in das Anhydrid über.

$$C_6H_8\left\langle\begin{matrix} CH.C_4H_9 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right. , \quad C_6H_9(COOH)\left\langle\begin{matrix} CH.C_4H_9 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right. .$$

Sedanolid — Hydrosedanolidcarbonsäure

Ueber die Constitution der erhaltenen Lactoncarbonsäure möchten wir uns nicht aussprechen; der ganze Versuch ist eigentlich als ein vorläufiger zu betrachten und müsste mit einer grösseren Menge des Ausgangskörpers wiederholt werden.

Wir haben 5 g Sedanolid mit 2 g Cyankalium in alkoholischer Lösung (100 ccm) einige Tage auf dem Wasserbade gekocht und darauf nach Zugabe von Aetzkali, zur Verseifung des entstandenen Nitrils, das Ganze nochmals zwei Tage lang weiter erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols scheidet sich eine hellfarbige Seife aus, welche in wässriger Lösung mit Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert wurde. Man erhält so einen öligen Rückstand, der sich nur unvollständig in kohlensaurem Natron löst. Der mit Aether ausziehbare Antheil ist unverändertes Sedanolid. Aus der alkalischen Lösung lässt sich durch Ansäuern und Ausäthern die neue Lactoncarbonsäure als dickflüssige Masse erhalten, welche über Schwefelsäure zu einem gelben Firniss eintrocknet. Wir haben die Säure durch Behandlung mit Knochenkohle in alkalischer Lösung gereinigt und schliesslich eine farblose, gummiartige Substanz gewonnen, welche in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich ist. Um sie in eine analysirbare Form zu bringen, haben wir das Silbersalz dargestellt, welches als weisser voluminöser Niederschlag beim Fällen der mit Ammoniak genau neutralisirten wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat erhalten wird. Die Analyse desselben weist auf die Bildung einer nach obiger Formel zusammengesetzten Säure hin.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}AgO_4$.

Procente:	C 44.95,	H 5.47,	Ag 31.12.
Gef.	» » 44.54,	» 5.63,	» 30.70.

Bologna, im Mai 1897.

250. W. Hentschel: Ueber Chlorstickstoff.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Es liegen aus neuerer Zeit nur zwei Arbeiten über Chlorstickstoff vor, eine aus dem Göttinger Laboratorium von Gattermann, in deren Verlauf Chlorstickstoff zum ersten Male gewogen und einer directen Analyse unterworfen wurde, die zu der Erkenntniss von der wechselnden Zusammensetzung des aus Chlor und Salmiak dargegestellten Körpers führte, daneben einige interessante Seiten desselben, wie z. B. seine Lichtempfindlichkeit erschloss, eine zweite Arbeit aus dem Petersburger Laboratorium für Sprengstoffe von Seliwanoff[1]), mehr theoretischen Inhaltes, durch die eine Beziehung des Chlorstickstoffs zu Succinimid, demnach einem organischen Körper eröffnet wurde. Da diese Reaction aber nach Seliwanoff's eigener Auffassung durch Vermittelung der unterchlorigen Säure zu Stande kommt, so darf man sagen, dass unsere Kenntniss von dem Verhalten des Chlorstickstoffs gegen organische Körper mit der Entwickelung der organischen Chemie nicht Schritt gehalten hat. — Diese Kenntniss beschränkt sich heute wie vor einem halben Jahrhundert auf die Thatsache, dass Chlorstickstoff beim Zusammentreffen mit verschiedenen Kohlenstoffverbindungen explodirt. —

Ich habe dem gegenüber gefunden, dass sich Chlorstickstoff mit schönem Erfolg in die organische Laboratoriums-Technik einführen lässt, wenn man sich gewisser Auflösungen desselben bedient, die überdies den Vortheil verhältnissmässiger Harmlosigkeit für sich haben.

In dieser Hinsicht haben schon Porret Kirk und Wilson[2]) darauf hingewiesen, dass die Zersetzlichkeit des Chlorstickstoffs durch Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff so weit herabgemindert wird, dass die Auflösung auf Zusatz von Phosphor, mit dem Chlorstickstoff sonst auf das Heftigste explodirt, lediglich in Kochen geräth. Ich füge hinzu, dass andere indifferente Lösungsmittel ähnlich wirken. Ich konnte eine 10-procentige Chlorstickstoff-Benzol-Lösung entzünden, sie über eine rothglühende Eisenplatte giessen und Aehnliches mehr, ohne auffällige Zersetzungs-Erscheinungen wahrzunehmen. Die den reinen Chlorstickstoff zur Explosion bringenden Mittel wirken zwar lebhaft auf die Lösungen ein, indessen meist in controllirbarer Weise. Nur die Wirkung des Phosphors auf concentrirtere Lösungen nimmt einen explosionsartigen Charakter an, während ich beim Durchschütteln von 1 ccm. 20-procentiger Chlorstickstoff-Benzol-Lösung mit concentrirter Salpetersäure allerdings einen flintenschussähnlichen Knall erzielte — offenbar überträgt sich hier die Reactionswärme des zur Nitrirung ge-

[1]) Diese Berichte **27**, 1016. [2]) Gilb. Ann. **47**, 56, 69.

langenden Benzols in gehäufter Weise überhitzend auf die Chlor-Stickstoffmoleküle.

Diese Beobachtungen, sowie die Erwägung, dass die verhältnissmässige Beständigkeit des verdünnten Chlorstickstoffs doch sicher an bestimmte Concentrationsgrade geknüpft ist, über die hinaus die Lösungen mehr und mehr das Verhalten von reinem Chlorstickstoff annehmen, der Umstand ferner, dass man es im Chlorstickstoff, wie das zuerst Gattermann gezeigt hat, meist mit Gemischen zu thun hat, deren Zusammensetzung in unserem Falle zunächst nur auf Grund von Stickstoff- und Chlor-Bestimmungen erschlossen werden kann, die Empfindlichkeit dieser Gemische gegen Licht-Einflüsse — alles das wird immerhin zu einiger Vorsicht Anlass geben, wenngleich ich feststellen darf, dass ich bei mehrmonatlicher Beschäftigung mit z. Th. ziemlich concentrirten Lösungen keinerlei Zwischenfälle erlebt habe, die nach den Gattermann'schen Erfahrungen beim Arbeiten mit reinem Chlorstickstoff nicht zu vermeiden, vielmehr stündlich zu gewärtigen sind und den Beobachter in fortwährender Spannung erhalten. Davon kann hier gar keine Rede sein.

Die Auflösungen des Chlorstickstoffs sind lichtbrechende, schwefelgelb gefärbte Flüssigkeiten, die sich im Dunkeln, zum Theil auch noch im zerstreuten Stubenlicht tage- und wochenlang bei sehr allmähliger Zersetzung halten lassen, die aber im Sonnenlicht rasch zerfallen.

Die Raschheit dieses Zerfalls ist von der Natur des Lösungsmittels nur wenig abhängig; von den verschiedenen Lösungen zeigte nur die ätherische eine auffallend raschere Zersetzung, die sich selbst bei bedecktem Himmel bis zu heftigem Sieden der Flüssigkeit steigerte. Eine Lösung in Chlorkohlenstoff, der den Elementen des Chlorstickstoffs (vorausgesetzt, dass der letztere wasserstofffrei ist) keinen Angriffspunkt bietet, zersetzt sich nicht langsamer, als eine Benzol- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung. Die Zersetzung führt in einigen Fällen zur Reduction des Chlorstickstoffs zu Ammoniak, in anderen zur Ausstossung von freiem Stickstoff. In Wechelwirkung mit organischen Körpern zeigen die sämmtlichen Auflösungen eine nicht gewöhnliche Reactionsfähigkeit, deren Aeusserungen indessen zu mannigfaltig sind, als dass sich vorläufig etwas Allgemeines darüber sagen liesse. Ich behalte mir eine Einzel-Darlegung dieser Verhältnisse vor.

Hier noch Einiges über das Verhalten der Lösungen selbst.

Die wässrige Lösung

ist zwar aus verdünnter wässriger Salmiak-Lösung und Chlor oder unterchloriger Säure leicht darzustellen, es ist indessen bekannt und Seliwanoff hat das theoretisch begründet, dass sich dieselbe wie

eine Auflösung von unterchloriger Säure verhält, als deren Amid der genannte Forscher den Chlorstickstoff auffasst. Es war übrigens schon früher bekannt, dass man Chlorstickstoff genau wie unterchlorige Säure mit Penot'scher Lösung titriren kann.

Zufolge ihrer Umkehrbarkeit führt die Bildung des Chlorstickstoffs aus Ammoniak und Chlor oder unterchloriger Säure zu einem Grenzwerth, der nach Seliwanoff von den Mengen der angewandten Körper, ihrer Concentration und Temperatur abhängt. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Menge des sich bildenden Chlorstickstoffs herabgesetzt, nach meiner Beobachtung aber durch Aufnahme der gebildeten Chlorstickstoff-Molekel durch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel so weit gehoben, dass in der wässrigen Lösung nur ein Rest wirksamen Chlors zurückbleibt. Versetzt man eine mit Chlor gesättigte 5-procent. Natronlösung mit überschüssiger Salmiaklösung und einer kleinen Menge Benzol, so geht der in feinen Tröpfchen ausgeschiedene Chlorstickstoff in Benzollösung über, und zwar auch dann, wenn man die nach Zusatz von Salmiak entstandene Emulsion zuvor bis zur völligen Auflösung des Chlorstickstoffs mit Wasser verdünnt hat.

5 ccm einer gechlorten 5-procent. Natronlösung erforderten zu ihrer Sättigung 34.5 ccm Penot'scher Lösung. Nach Zusatz von 100 ccm 10-procent. Salmiaklösung zu 1 L der chlorhaltigen Lösung und Aufnahme des suspendirten Chlorstickstoffs durch 100 g Benzol erforderte die abgelassene filtrirte wässrige Lösung zu ihrer Sättigung noch 4.5 ccm Penot'scher Lösung auf 5 ccm; es war demnach etwa $^1/_8$ des in der Lauge ursprünglich enthaltenen wirksamen Chlors in der wässrigen Lösung zurückgeblieben.

Die Benzollösung,

die bei dem beschriebenen Versuch gewonnen wurde (nach wiederholtem Waschen filtrirt 105 g), bildete eine vollkommen klare, stark lichtbrechende gelbe Flüssigkeit von dem charakteristischen, widerlichen Geruch des Chlorstickstoffs. Sie enthielt 7.59 pCt. Chlor und 1.07 pCt Stickstoff, also nicht ganz 3 Atome Chlor auf 1 Stickstoff und bot eine Schmelzpunkts-Depression von 4.34° gegenüber reinem Benzol, das zur Herstellung von Vergleichsbedingungen einmal mit Wasser durchgeschüttelt und filtrirt worden war.

Die Lösung zerfiel im Sonnenlicht in 1 oder 2 Stunden unter Freiwerden des Stickstoffs und Bildung von Benzol-Hexachlorid — Schmp. 157° —, das sich zum Theil schon während der Belichtung, reichlich beim Eindampfen ausschied und aus heissem Alkohol in schiefen Tafeln krystallisirte. Chlorgehalt 71.4 pCt. an Stelle für $C_6H_6Cl_6$ ber. 73.2 pCt.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung

zersetzt sich im Sonnenlicht unter Rothfärbung. Das Product haucht beim Anwärmen Chlor aus und liefert beim Destilliren reichliche Mengen zwischen 130—140° siedenden Chlorschwefels.

Die Chloroform-Lösung

zersetzt sich im Sonnenlicht etwas träger, als die ersterwähnten. Es wird Chlor und Chlorwasserstoffsäure ausgestossen und Salmiak abgeschieden. Die von dem letzteren durch Schütteln mit Wasser befreite Lösung enthält kein Perchlormethan, hinterlässt aber beim Destilliren Spuren eines in Wasser unlöslichen, aus Alkohol krystallisirenden Körpers, dessen Schmelzpunkt, Siedepunkt und Chlorgehalt auf Aethanhexachlorid hindeuten.

Die ätherische Lösung

wird im Sonnenlicht sehr rasch ohne Stickstoffabscheidung zerlegt. Der Chlorstickstoff wird völlig zu Ammoniak reducirt, und die Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei von Salmiak. Das Product siedet, abgesehen von dem überschüssigen Aether, bei 80—150°. Das Destillat scheidet mit Silberlösung Chlorsilber ab, reducirt dieses nach einigem Stehen in der Kälte, rasch in der Wärme.

Die Perchlormethan-Lösung

zersetzt sich bei Belichtung, ohne dass die Flüssigkeit sich entfärbt, weil ein Theil des Chlorgehaltes in Lösung bleibt.

Ich werde demnächst an der Hand einer Analysen-Reihe auf die verschiedenen aus Salmiak und unterchloriger Säure entstehenden gechlorten Ammoniake näher eingehen. Es hat sich gezeigt, dass der Stickstoff mehr als 3 Atome Chlor zu binden vermag. Es scheint sogar, dass man es nur in dem Fünffachchlorstickstoff mit einem Individuum, in allen minder chlorhaltigen Producten mit Gemischen zu thun hat — wenigstens soweit es sich um die Balard'sche Methode der Chlorstickstoffgewinnung handelt. Für die Bildung von Chlorstickstoff aus freiem Chlor und Salmiaklösung hat Gattermann bekanntlich den Dreifach-Chlorstickstoff als Endproduct nachgewiesen.

Privatlaboratorium Seiffersdorf, Kr. Freystadt.

251. Julius Hesse: Ueber einige Derivate des Acetals.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor einigen Jahren ist es Hantzsch[1]) gelungen, durch Einwirkung von Chloracetessigester auf die Natriumverbindungen von Phenolen Furfurankörper der Naphtalin- und Phenanthren-Reihe, d. i. Cumaronderivate zu bekommen. Es hat dann Pomeranz[2]) versucht, durch Anwendung von Chloracetal zum Cumaron selbst zu gelangen. Durch Verseifen des bereits von Autenrieth[3]) beschriebenen Phenoxylacetals erhielt er das Hydrat des Phenoxylacetaldehyds, während das Cumaron nicht dargestellt werden konnte. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen ist es mir vorläufig bei den Naphtolen gelungen, Furfuranderivate darzustellen von dem Typus:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CH = CH \\ \qquad\;\; O \end{cases}$$

Diese Körper addiren, wie vorauszusehen, Brom und Chlor und bilden, dem Cumaron analog, Mono- und Dihalogenide. Mit concentrirter Schwefelsäure geben sie, wie die jeweiligen Methylnaphtofurfurane grüne Färbungen, welche durch Natronlauge in Braun übergehen. Durch Erhitzen geht die hellgrüne Farbe beim α-Naphtofurfuran in Blaugrün, beim β-Naphtofurfuran in Chromgrün über. Die Lösungen in Alkohol und Aether fluoresciren bläulich.

Aequimolekulare Mengen von Naphtol, Kali in der 10-fachen Menge absol. Alkohol und Chloracetal werden im Rohr 8—10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Zweckmässig wird bei Anwendung von 10 g Naphtol ein Ueberschuss von 2 g zugegeben. Der dunkel gefärbte Röhreninhalt wird zur Entfernung von dem gebildeten Chlornatrium und überschüssigem Naphtol mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Aether aufgenommen, nach dem Trocknen mit Pottasche und Filtriren der Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der Theorie.

Naphtofurfuran, $C_{10}H_6 \begin{cases} CH = CH \\ \qquad\;\; O \end{cases}$.

α-Naphtofurfuran, weisse Blättchen, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 59° und siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 288° (unc.)

---

[1]) Diese Berichte **19**, 1290 ff. [2]) Monatshefte **15**, 739.

[3]) Diese Berichte **24**, 162.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O$.

Procente: C 85.77, H 4.76

Gef. » » 85.86, » 4.81.

β-Naphtofurfuran, mit denselben Eigenschaften, schmilzt bei 65° und siedet bei 280° (uncorrig.)

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O$.

Procente: C 85.77, H 4.76

Gef. » » 86.04, » 5.07.

Verwendet man jedoch zu der Condensation anstatt alkoholischer Kalilauge eine Lösung von Natrium in Alkohol, so verläuft die Reaction anders. Es bildet sich: Naphtoxylacetal. Für die Darstellung genügt ein Erhitzen auf 180 bis 200° während 3 Stunden; längeres Erhitzen vermehrt die Ausbeute nicht.

β-Naphtoxylacetal, $C_{10}H_7 . O . CH_2 . CH . (OC_2H_5)_2$,

gelbes Oel, siedet unter einem Druck von 60 mm bei 240°, erstarrt bei —15° noch nicht, von eigentümlichem Geruch, giebt mit conc. Schwefelsäure unter Verharzung die charakteristische Grünfärbung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das Aldehydhydrat über. Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}O_3$.

Procente: C 73.85, H 7.69.

Gef. » » 73.94, » 7.44.

Da bei der Condensation von Phenol und Kresol mit Hülfe von Natriumalkoholat das entsprechende Acetal entstand, so war zu versuchen, ob sich bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge, den Naphtofurfuranen entsprechend, vielleicht Benzo- und Tolu-Furfuran bilden würde. Die Erwartung wurde jedoch nicht erfüllt. Es bildeten sich in beiden Fällen die Acetale.

Zur Darstellung der Kresoxylacetale habe ich äquimolekulare Mengen von Chloracetal, *m*- bezw. *p*-Kresol und Natrium, in der 10-fachen Menge Alkohol gelöst, im Rohr 3 Stunden lang auf 180 — 200° erhitzt. Das Reactionsproduct, in dem sich ausser Chlornatrium eine kleine Menge Harz gebildet hatte, wurde mit Aether aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt zwischen 60 und 70 pCt. der Theorie.

p-Kresoxylacetal, $C_7H_7 . O . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$,

farblos, mit Wasserdämpfen flüchtig, siedet bei 262—263° (uncorrig.)

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_3$.

Procente: C 69.64, H 8.73.

Gef. » » 69.48, » 9.09.

p-Kresoxylacetaldehydhydrat, $C_7H_7 . O.CH_2.CHO + H_2O$.

Kocht man das Acetal mit Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflusskühler, so geht es in das Hydrat des Kresoxylacetaldehyds über, das aus der Flüssigkeit in langen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Von wenig dabei gebildetem Harz wird es durch Uebertreiben mit Wasserdampf befreit. Bei sehr guter Kühlung scheidet das Hydrat sich in feinen weissen Nadeln quantitativ im Destillat aus. (60.7 pCt. des angewandten Acetals). Es schmilzt bei 65°, hat wachsartigen Glanz, fühlt sich fett an und riecht durchdringend aromatisch. In Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Mit conc. Schwefelsäure verharzt es mit violetrother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_3$.

Procente: C 64.34, H 7.14.

Gef. » » 64.20, » 7.34.

Unter einem Druck von 50 mm verliert das Hydrat sein Hydratwasser gegen 60°. Bei 175° destillirt der Aldehyd als schwach gelblich gefärbte, dicke Flüssigkeit. Da er von geringen Mengen des Hydrats nicht zu befreien war, so ergaben die Analysen keine befriedigenden Resultate.

Die Lösung des Aldehydhydrats in Wasser reducirt ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehlingsche Lösung beim Kochen. Sie giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen gelben Niederschlag.

p-Kresoxylacetaldehydhydrazon,
$C_7H_7O . CH_2 . CH : N . NHC_6H_5$,

krystallisirt aus Alkohol, Petroläther, Benzol in Nadeln vom Schmp. 106°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente: N 8.57.

Gef. » » 8.85.

p-Kresoxylacetaldoxim, $C_7H_7 . O . CH_2 . CH : N . OH$,

bildet sich, wenn man eine wässrige Lösung des Aldehydhydrats mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda zusammenbringt und über Nacht stehen lässt. Es scheiden sich zahlreiche feine Nadeln aus, die aus Alkohol, Aether, Ligroïn, Petroläther in rhombischen Tafeln vom Schmp. 68° krystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente: N 8.55.

Gef. » » 8.44.

Kocht man die wässrige Lösung des Hydrats mit überschüssigem Silberoxyd am Rückflusskühler 2 Stunden, so scheiden sich beim Erkalten lange Nadeln von *p*-Kresoxylessigsäure aus, welche, durch Ueberführen in das Bleisalz gereinigt, den richtigen Schmelzpunkt 135° zeigten. (Gabriel: 135—136°).[1])

[1]) Diese Berichte 14, 923.

Die Abkömmlinge des *m*-Kresols waren denen des *p*-Kresols analog, ebenso die Darstellung.

m-Kresoxylacetal, $C_7H_7 . O . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$, farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, siedet bei 262—263° (uncorrig.)

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_3$.

Procente:	C 69.64,	H 8.73.
Gef. »	» 69.42,	» 8.83.

m-Kresoxylacetaldehydhydrat, $C_7H_7 . O . CH_2 . CHO . H_2O$, schmilzt bei 56°, sonst seinem Isomeren sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_3$.

Procente:	C 64.28,	H 7.15.
Gef. »	» 64.39,	» 7.33.

Das *m*-Kresoxylacetaldehydhydrazon,
$C_7H_7 . O . CH_2 . CH : N . NHC_6H_5$,
krystallisirt aus verdünntem Alkohol, Petroläther, Benzol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 72°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente:	C 75.00,	H 6.66.
Gef. »	» 74.96,	» 6.73.

Das *m*-Kresoxylacetaloxim, $C_7H_7 . O . CH_2 . CH : N . OH$, krystallisirt aus Ligroïn in verfilzten weissen Nadeln, aus Aether, Alkohol ebenfalls in Nadeln vom Schmp. 82°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente:	N 8.49.
Gef. »	» 8.02.

Das Chloracetal, das zu diesen Versuchen angewandt wurde, ist nach dem vorzüglichen Verfahren von Fritsch[1]) dargestellt worden.

Es wurde versucht, das Chloratom gegen die Cyangruppe zu vertauschen. Doch gelang es weder mit Hülfe von Cyansilber, noch von Cyankalium, mit und ohne Verdünnungsmittel, auf dem Wasserbad, im Oelbad, im Rohr bei 180—200°. Bei Anwendung von Cyansilber trat ein betäubender Isonitrilgeruch auf.

Ferner wurde versucht, molekulares Silber auf Chlor- bezw. Brom-Acetal einwirken zu lassen. Das Reactionsproduct zersetzte sich während der Einwirkung und konnte nicht isolirt werden. Ebensowenig befriedigend verliefen die unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuche, Monohalogenacetal auf Natriummalonsäureester und auf Natracetessigester, bezw. auf Kupferacetessigester einwirken zu lassen.

Auf Anregung des Herrn Professor Koenigs, welcher mir bei diesen Untersuchungen aufs Liebenswürdigste zur Seite stand, habe ich

[1]) Ann. d. Chem. 279, 288.

versucht, ob Jodacetal vielleicht reactionsfähiger wäre; leider war dies nicht der Fall. Zur Darstellung des bisher noch nicht bekannten Jodacetals wurden in 36 g Acetal und 8 g feingepulverte Jodsäure im Lauf einer Woche unter Kühlung mit Wasser von 10—15° und oftmaligem Umschütteln 20 g Jod eingetragen. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde sodann in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und mit verdünntem Natriumbisulfit bis zur Entfärbung geschüttelt, hierauf mit Sodalösung versetzt und von dem wässrigen Theil getrennt. Nach dem Verjagen des Aethers wurde der Rückstand im luftverdünnten Raume fractionirt. Ausbeute ca. 10 g.

Monojodacetal, $JCH_2 . CH(OC_2H_5)_2$,

eine wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.4944 bei 15° siedet bei ca. 190° unter Zersetzung, unter einem Druck von

90 mm bei 132°
50 mm bei 115°
10 mm bei 100° unzersetzt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}O_2J$.

Procente:	C 29.50,	H 5.32,	J 52.05.
Gef. »	» 28.14, 29.53,	» 5.18, 5.24,	» 51.39, 52.09.

Ein Versuch, Jod in analoger Weise auf Methylal einwirken zu lassen, misslang. Ueber die Einwirkung von Monochloracetal sowie von Dichloracetal auf zweiwerthige Phenole, mit deren Untersuchung ich mich gegenwärtig beschäftige, wird später berichtet werden.

252. M. Rogow: Ueber einige Anilide der Phtalsäure.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwaldt.)

Das einfachste Anilid der Phtalsäure, Phtalanilid, $C_6H_4 . C_2O_2 . (NHC_6H_5)_2$, ist noch nicht beschrieben worden. Dieser Körper, sowie das Phtalpseudocumidid und Dimethylphtalanilid wurden von mir durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf die betreffenden Basen erhalten. Da die genannten Anilide durch Säuren in der Wärme zersetzlich sind, so wurde bei ihrer Darstellung eine Menge Base, die nicht nur zur Bildung der Anilide, sondern auch zur Neutralisation der sich entwickelnden Salzsäure hinreicht, genommen; ausserdem wurde durch eine Kältemischung für gute Kühlung gesorgt. Es hat sich auch als vortheilhaft erwiesen, um die Körper besser aufeinander einwirken zu lassen und die Producte leichter rein zu erhalten, ein Lösungsmittel anzuwenden. Wird Alkohol als Lösungsmittel gebraucht, so gestaltet sich die Darstellung des Phtalanilids folgendermaassen: 15 g Anilin werden in 50 ccm Alkohol gelöst und zu der Lösung, die

mit Eis und Kochsalz gekühlt wird, 5 g Phtalylchlorid zugetröpfelt; das Reactionsproduct wird ein paar Stunden in der Kältemischung stehen gelassen, dann abgesaugt, 3-mal mit Alkohol bei Zimmertemperatur digerirt und schliesslich aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$.

	Procente:	C 75.95,	H 5.06,	N 8.86.
Gef.	»	» 75.63, 75.64,	» 5.26, 5.28,	» 9.14, 8.94.

Phtalanilid schmilzt unter Zersetzung bei 231°. Der Körper ist sehr schwer löslich in Chloroform und Aether; in Alkohol, Benzol und Aethylacetat ist er in der Kälte sehr schwer, in der Hitze etwas leichter löslich und wird aus diesen Medien beim Erkalten in Flocken, die aus Nädelchen bestehen, abgeschieden. Wird Phtalanilid 15 Minuten mit 95-procentiger Essigsäure gekocht, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung ein Körper ab, der sublimirbar ist und dabei Nadeln bildet, die bei 205° schmelzen, also Phtalanil darstellt.

Phtalpseudocumidid, $C_6H_4 . C_2O_2 . (NH . C_6H_2(CH_3)_3)_2$.

Darstellung, wie beim Phtalanilid. Als Lösungsmittel wurden 100 ccm Alkohol angewendet.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{28}N_2O_2$.

	Procente:	C 78.00,	H 7.00,	N 7.00.
Gef.	»	» 77.95, 78.05,	» 7.09, 7.45,	» 7.30.

Phtalpseudocumidid schmilzt bei 227°. In Chloroform ist es nicht schwer löslich, in Aether sehr schwer; in Alkohol, Benzol und Aethylacetat in der Kälte sehr schwer, in der Hitze etwas leichter löslich. Es krystallisirt in Nädelchen.

Dimethylphtalanilid, $C_6H_4 . C_2O_2 . (N(CH_3)C_6H_5)_2$.

15 g Methylanilin werden in 25 ccm Alkohol gelöst und zu der gekühlten Lösung 5 g Phtalylchlorid zugetröpfelt; das Reactionsproduct wird bis zum nächsten Tag stehen gelassen, abgesaugt, 3-mal mit Alkohol digerirt und aus nicht viel heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$.

	Procente:	C 76.75,	H 5.81,	N 8.14.
Gef.	»	» 76.56, 76.68,	» 5.84, 6.06,	» 7.84.

Dimethylphtalanilid schmilzt bei 177—177½°. In Chloroform, Aether, Benzol, Aethylacetat und heissem Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwierig. Es krystallisirt in Nadeln.

253. A. Eibner: Ueber Aethylidendiphenamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München,]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Bei der Condensation von Anilin und Acetaldehyd erhielt H. Schiff, wie er in seiner Abhandlung: »Eine neue Reihe organischer Diamine«[1]) angiebt, zwei Producte: Eines, welches sich aus einem Aldehyd- und zwei Anilin-Resten, und ein anderes, welches sich aus zwei Aldehyd- und zwei Anilin-Resten zusammensetzt entsprechend den Formeln:

$$\text{I.}\quad N_2\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\2\,C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right. \qquad\qquad \text{II.}\quad N_2\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\2\,C_6H_5\end{matrix}\right.$$

Aethylidendiphenamin. Diäthylidendiphenamin.

Ersteres will Schiff in krystallisirter, letzteres in amorpher Form erhalten haben.

Thatsächlich ist später die Base von der empirischen Formel II mit leichter Mühe und die von der Formel I erst vor Kurzem in krystallisirter Form erhalten worden.

Das zu einer Zeit, da die Reinheit der Ausgangsmaterialien eine häufig noch fragliche war, begonnene Studium dieser Verbindungen führte, zum Theile wohl auch veranlasst durch nicht ganz zweckentsprechende Anordnung der Versuche, auch bei Anwendung anderer aliphatischer Aldehyde zu wenig erfreulichen Oelen und Syrupen. Vereinzelte spätere Versuche anderer Forscher ergaben zunächst keine besseren Resultate[2]). Erst durch die eingehenden Untersuchungen von W. von Miller und J. Plöchl[3]) begann sich auf diesem Gebiete Klarheit einzustellen, da es diesen Forschern gelang, Methoden aufzufinden, durch welche an Stelle der früheren Oele mit leichter Mühe krystallisirte Körper erhalten werden konnten.

Durch die erwähnten Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Hauptproduct der Condensation von Anilin und Acetaldehyd eine bei geeigneten Versuchsbedingungen ausserordentlich leicht in krystallisirtem Zustande zu erhaltende tertiär-secundäre Base[4]) von der empirischen Formel $(C_6H_5.N:CH.CH_3)_2$ ist, also eben jene, welche Schiff nur als amorphen Körper beschreibt. Später wurde eine zweite durch ihr grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnete, der genannten

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 343—370.

[2]) B. Tollens, diese Berichte **17**, 653.

[3]) Diese Berichte **25**, 2020—2071.

[4]) In der Abhandlung: W. von Miller und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen«. Fr. Eckstein, diese Berichte **25**, 2029 und Inaug.-Dissert.

stereomere Base von mir isolirt[1]). Merkwürdiger Weise hat Schiff diese beiden Basen, welche man bei jener Condensation selbst aus den unerquicklichsten Schmieren in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol zu isoliren vermag, nicht erhalten, sondern gerade diejenige, welche bisher trotz sorgfältigem Suchen nicht wieder krystallisirt erhalten worden war.

Es lag mir daran, diese Verhältnisse aufzuklären und zunächst das Aethylidendiphenamin in krystallisirter Form zu gewinnen. Diphenbasen, welche sich von nicht substituirten aliphatischen Aldehyden ableiten, besitzen keine grosse Beständigkeit, und es sind deshalb seit Schiff's Publication nur wenige neue isolirt worden: Bei der Condensation von Formaldehyd und Anilin erhielt B. Tollens[2]) lediglich ein Condensationsproduct, das Anhydroformaldehydanilin vom Schmp. 140°. L. Pratesi[3]) dagegen gelang es, durch Anwendung wässriger Lösungen von Anilin und Formaldehyd in wechselnden Mengenverhältnissen neben der erwähnten und einer dritten Base ein Condensationsproduct vom Schmp. 48—49° zu isoliren, welches er als Diphenbase ansprach:

$$CH_2\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

Später fanden C. Eberhard und Ad. Welter[4]), dass die Condensation von Anilin, sowie von *o*- und *p*-Toluidin in alkalischer Lösung im Sinne der Bildung der Diphenbasen verläuft.

Darstellung des Aethylidendiphenamins.

a) in alkalischer Lösung.

Zu in Wasser gelöstem Anilin wird eine Lösung von Aetznatron gegeben und dann der Aldehyd langsam unter Umschütteln eingetragen. Kühlung ist nicht erforderlich. Die Abscheidung des neuen Körpers erfolgt anfangs in öliger Form, nach ca. 20 Minuten aber beginnt meist eine reichliche Krystallisation. Nach zahlreichen zum Zwecke der Ermittelung der günstigsten Mengenverhältnisse der Ingredientien unternommenen Versuchen verwendete ich in der Folge 40 g Anilin (2 Mol.), 12 g Aldehyd (etwas mehr, als 1 Mol.) und 0.5 g Aetznatron. Die Mengenverhältnisse lassen sich innerhalb weiter Grenzen variiren. Bei Anwendung von 60 g Anilin (1 Mol.), 30 g Aldehyd (1 Mol.) und 2 g Aetznatron erhält man noch eine reichliche Menge von Diphenbase.

---

[1]) A. Eibner, diese Berichte **27**, 1299 und Habilitations-Schrift.

[2]) Diese Berichte **17**, 657; Wellington u. Tollens, diese Berichte **18**, 3298

[3]) Gazz. chim. **14**, 351—356 und diese Berichte **18**, Ref. 71.

[4]) Diese Berichte **27**, 1804.

Die Vermehrung der Aldehydmenge hat nur die des Nebenproductes, eines Gemisches der beiden stereomeren tertiär-secundären Basen, welches in der alkalischen Flüssigkeit gelöst ist und durch Zusatz von Essigsäure abgeschieden werden kann, zur Folge. Bei Anwendung von 5 g Aetznatron auf 30 g Aldehyd und 60 g Anilin wird das Product schmierig und in schlechter Ausbeute erhalten.

b) Condensation ohne Anwendung von Alkali.

Weitere Versuche zeigten, dass die Anwesenheit von Alkali nicht die Ursache der Bildung der Diphenbase ist. Bei Anwendung von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Aldehyd in wässriger Lösung und Eiskühlung erhält man diese Base nach einigen Stunden als schneeweisse, krystallinische Ausscheidung und zwar, wie es scheint, als ausschliessliches Reactionsproduct, denn das Filtrat wird durch Essigsäure nicht gefällt. Die Ausbeute ist hier besser, als bei der alkalischen Condensation und der einzige Vorteil der letzteren ist die Schnelligkeit, womit man zu einem grosskrystallinischen Product gelangt. Das Aethylidendiphenamin ist in nicht ganz reinem und in feuchtem Zustande sehr unbeständig. Auf dem Teller wird es nach kurzer Zeit röthlich, zerfliesslich und verschwindet nach einigen Stunden fast völlig. Zur Reinigung löst man die mit Wasser gewaschene und auf dem Teller rasch von anhaftendem Oele befreite Rohbase in Aether, trocknet mit Pottasche, dunstet eventuell zu viel zugesetzten Aether bei möglichst niedriger Temperatur ab und versetzt in einem Erlenmeyer-Kolben mit Petroläther bis zur Trübung. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung einzelner, farbloser, sehr schön ausgebildeter, rautenförmiger und stark lichtbrechender Krystalle. Nach 12 Stunden hatte sich gewöhnlich eine feste Krystallkruste gebildet.

Die Base ist in reinem Zustande farblos, schmilzt bei 51°, besitzt einen charakteristischen, an Aldehyd und Anilin zugleich erinnernden Geruch und ist hinreichend luftbeständig, um analysirt werden zu können. Ein grosskrystallinisches Product war nach zehntägigem Stehen an der Luft rothbraun und oberflächlich weich geworden, enthielt aber einen unveränderten Kern. Fein zerrieben zersetzt sich die Base rascher. Sie ist leicht löslich in kaltem Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol.

Analysen: I. der Base erhalten durch alkalische Condensation: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$.

Procente: C 79.19, H 7.56, N 13.24.

Gef. » » 79.29, 79.15, » 7.81, 7.75, » 13.44, 13.16.

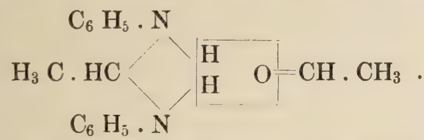
II. der Base erhalten durch Condensation ohne Alkali:

Gef. Proc.: C 79.31, H 7.76, N 13.63, 13.30.

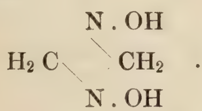
Diese Base, welche nur im reinsten Zustande einige Zeit ganz unverändert bleibt, hält den zum Nachweis secundärer Stickstoffatome angewendeten Reagentien nicht Stand. Essgisäureanhydrid löst dieselbe unter Bräunung und sehr starker Erwärmung, wobei Acetanilid (Schmp. 114°) als das einzige in guter Ausbeute zu gewinnende Reactionsproduct erscheint. Nach Schotten-Baumann erhält man nur Benzanilid (Schmp. 163°). Mit sehr verdünnter Salzsäure und Natriumnitrit erhält man lediglich eine Diazolösung. Die verdünnte essigsaure Lösung der Base wird durch Nitrit gefällt und der stark gelb gefärbte, undeutlich krystallinische Niederschlag giebt die Liebermann'sche Reaction. Er stellt wahrscheinlich das Dinitrosoproduct der Eckstein'schen Base[1]) dar.

Die Anwesenheit secundärer Stickstoffatome verräth sich indess sicher beim Behandeln der trockenen Base mit Acetaldehyd. Sie löst sich in demselben und nach kurzer Zeit tritt Trübung von ausgeschiedenem Wasser unter bedeutender Erwärmung auf. Das Product ist eine jener amorphen, in Alkohol schwer löslichen, bei der Condensation von Acetaldehyd und Anilin schon öfter erhaltenen Basen, deren Reindarstellung sehr schwierig ist. Die Behandlung des Productes nach Schotten-Baumann ergab, dass eine secundäre Base nicht entstanden war. Die neue Base scheint sehr beständig zu sein, da sie aus der salzsauren Lösung durch Alkali unverändert ausfällt.

Die Condensation ist wahrscheinlich in dem Sinne erfolgt:



Derartige Viererringe sind schon mehrfach beobachtet worden. So betrachtet R. Scholl[2]) sein polymeres Formoxim u. a. auch als dimolekular nach der Formel:



Ferner giebt L. Pratesi[3]) seinem Dimethylenphenyldiamin die Formel:

$$CH_2\left\{\begin{matrix} N \,.\, C_6H_5 \\ N \,.\, C_6H_5 \end{matrix}\right\}CH_2 \ .$$

B. Tollens erinnerte vor einiger Zeit[4]), veranlasst durch die Abhandlung von C. Goldschmidt über die Einwirkung von Formalde-

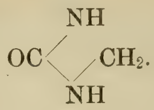
[1]) A. Eibner, diese Ber. **29**, 2977.

[2]) Diese Ber. **24**, 576.

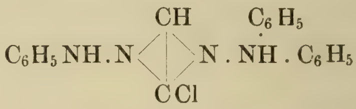
[3]) Gazz. chim. **14**, 351 und diese Ber. **18**, Ref. 71.

[4]) Diese Berichte **29**, 2751.

hyd auf Harnstoff[4]), an diesbezügliche Versuche seiner früheren Mitarbeiter Hölzer[5]) und Lüdy[6]). Dem erhaltenen Methylenharnstoff gab letzterer die Formel



Neuerdings hat H. Causse[7]) bei der Einwirkung von Chloral auf Phenylhydrazin ein ringförmiges Condensationsproduct von der Formel:



erhalten.

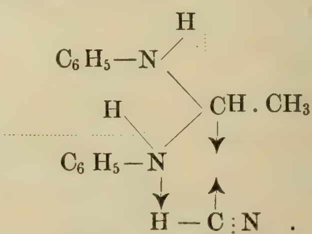
Das zu Grunde liegende Glyoxazolderivat stellte er durch Einwirkung von Glyoxal auf Phenylhydrazin dar.

Durch Zusammenbringen von Chloral mit Trichloräthylidendiphenamin erhielt ich vor einiger Zeit ein sehr beständiges Anhydroproduct, welchem auch der erwähnte Ring zu Grunde zu liegen scheint. Ich beabsichtige, die nähere Untersuchung beider Verbindungen in nächster Zeit in Angriff zu nehmen.

Weitere Reactionen des Aethylidendiphenamins.

1. Erhitzt man die trockene Base 2—3 Stunden im Dampfschranke, so tritt starke Zersetzung ein. Das dunkelbraune Oel riecht nach Anilin und Isonitril. Nach Schotten-Baumann erhält man nur Benzanilid. Es trat also völlige Zersetzung ein.

2. Blausäure — selbst sehr verdünnte — spaltet in glatter Reaction das Molekül momentan unter Bildung des Nitrils des Aethylidenanilins (Schmp. 92°) neben Anilin:



3. Die interessanteste Veränderung erleidet die Base durch mehrtägiges Stehenlassen unter Wasser, durch ca. ½-stündiges Erhitzen

4) Diese Berichte **29**, 2438 und Chemiker-Ztg. 1897 I, 460.

5) Diese Berichte **27**, 659; **28**, 3302 Anm.

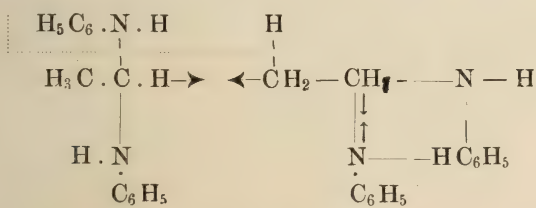
6) Wien. Acad. Ber. 118, II b, 191 (1889).

7) Sitzungsber. der Acad. des sciences 10. Mai 1897. Chemiker-Ztg. 1897 I, 420.

mit Wasser, durch Behandeln mit ca. 10 proc. Essigsäure und durch kurzes Aufkochen mit Alkohol. Oeftere Versuche ergaben das Resultat, dass immer ein Gemisch von Eckstein'scher und Eibnerscher Base neben Anilin entsteht, d. h. dass die unbeständige Diphenbase das Bestreben hat, in die beständigeren secundär-tertiären Basen überzugehen. Bei Anwendung von Alkohol erhält man mehr von Eckstein'scher, durch Wasser und Essigsäure mehr der anderen Base.

Der Vorgang bei der Behandlung mit Alkohol ist analog dem von L. Pratesi und C. Eberhard und Ad. Welter[1]) beobachteten, nur mit dem Unterschiede, dass dort die tertiäre Base entsteht.

Folgendes Schema giebt etwa ein Bild desselben:



Fragt man sich zum Schlusse, ob das Product, welches Schiff erhalten hat, mit dem eben beschriebenen identisch ist, so muss dies verneint werden. Wahrscheinlich ist nur, dass es ursprünglich vorhanden war. Da jedoch Schiff das Reactionsproduct erst einige Wochen stehen liess, dann mehrere Stunden auf 100^0 erhitzte, hierauf mit Essigsäure behandelte und zum Schlusse noch längere Zeit bei 100—110^0 trocknete, Operationen, welche die eben beschriebene Base nicht aushält, ohne zersetzt zu werden, so ist anzunehmen, dass sie sich am Ende der erwähnten Operationen nicht mehr vorfand. Durch genaue Wiederholung der Darstellungsweise von Schiff wurde denn auch nur eine in Alkohol schwer lösliche, ein gelbliches, amorphes Pulver darstellende Verbindung erhalten. Es stimmen auch gerade die charakteristischen Eigenschaften der neuen Base mit jenen der Schiff'schen nicht überein. Erstere ist sehr leicht löslich in Alkohol, letztere sehr schwer; jene wird von den verdünntesten Säuren leicht zerlegt, diese bildet beständige Salze. Bei der grossen Neigung der neuen Base zur Selbstzersetzung ist an die Möglichkeit, dass die Schiff'sche ein Polymeres derselben gewesen sein könne, wohl kaum zu denken. Die von Schiff gefundene Base dürfte, wenn sie thatsächlich krystallisirt war, wohl die Ecksteinsche gewesen sein, vielleicht mit irgend einer Verunreinigung behaftet, sodass die Analysenzahlen täuschen konnten. Dürfte man jedoch annehmen, dass sie amorph war, so gehört sie wohl in die Reihe

[1]) l. c.

jener oft beobachteten complicirten Condensationsproducte, die wie die Schultz'sche Base[1]), die Base aus Aldehyd und Eckstein'schem Aethylidenanilin[2]) und die aus Aethylidendiphenamin und Aldehyd erhaltene z. Z. noch der Aufklärung bedürfen.

Für die Kenntniss des Reactionsmechanismus bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin ergiebt sich aus dem Vorhergegangenen der Satz:

Beim Zusammenbringen von Acetaldehyd mit überschüssigem Anilin ohne Condensationsmittel und in wässrigen Lösungen bildet sich zunächst ausschliesslich Aethylidendiphenamin. Dieses geht bei längerem Stehen unter Wasser, rascher beim Erhitzen mit demselben, oder durch andere gelinde Mittel, wie warmen Alkohol, sowie verdünnte Essigsäure, in ein Gemisch der beiden secundär-tertiären Aethylidenaniline über.

---

254. W. Carleton Williams: Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Die Ermittelung der Kohlensäuremenge in der Atmosphäre hat während unseres Jahrhunderts den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet. Die erhaltenen Resultate zeigen einen beträchtlichen Mangel an Uebereinstimmung, ein Umstand, der nicht weiter auffällt, wenn man in Betracht zieht, welche grosse Zahl verschiedener Methoden bei den verschiedenen Untersuchungen zur Anwendung gekommen ist.

Die Verbesserungen in den Bestimmungsmethoden der Kohlensäure haben die bei den älteren Versuchen erhaltenen hohen Werthe von einem Gewichtsprocent (Humboldt) auf das bescheidene Maass von 3 Volumen in 10000 reducirt.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die meisten wichtigen Untersuchungen über diesen Gegenstand, welche während unseres Jahrhunderts ausgeführt worden sind.

Die Resultate sind in Volumen Kohlensäure (CO_2) auf 10000 Volume Luft, gemessen unter normalen Bedingungen der Temperatur und des Drucks, wiedergegeben.

---

[1]) Diese Berichte **26**, 2600.

[2]) W. von Miller: »Zur Chinaldinsynthese«, diese Ber. **25**, 2073.

	CO_2 im Mittel	Bemerkungen
1802 Dalton [1]), Manchester	6.84	
1828 De Saussure [2]), Genf	4.68	
1828 » Chambeisy	4.37	Land
1844 Dumas und Boussingault [3]), Paris	4.18	
1848 Marchand [4]), Halle .	3.10	
1848 Verver, Gröningen .	4.20	
1850 Le Roy [5]), Bogota .	3—4	
1852 Lewy [6]), Neu-Granada	4.573	trockene Jahreszeit
» » »	3.822	nasse »
» » Atlant. Ocean	4.87	
1852 Schlagintweit [7]), Berlin	3.9—4.5	
» Schlagintweit, Monte Rosa . . .	7.9—9.5	Höhe 3162—4224 m
1857 Gilm [8]), Innsbruck .	4.15	
1857 Pettenkofer [9]), München	5	
1860 De Luna, Madrid .	5.2	
» » » Vorstadt	4.83	
1864 Angus Smith [10]), Manchester, London, Perth und Glasgow . . .	2.95 – 7.34	
1867 Roscoe, London und Manchester . . .	3.95	
1867 Thorpe [11]), Para . .	3.28	Regenzeit
» » Atlant. Ocean	2.938	
1871 Schulze [12]), Rostock .	2.9	wechselnd von 3.14 bis 6.49
1872 Henneberg [13]), Weende	3.2	
1872 Weaver [14]), Leicester	4.6	Vorstadt
1873 Truchot [15]), Clermont Ferrand	3.53	Höhe 395 m
» Truchot, Pic du Sancy	1.72	» 1886 m

---

1) Mem. Manchester Lit. Phil., 2. Serie, Bd. I.
2) Ann. d. chim. et phys. 1828, **38**, 411. 3) ebenda 1841, **3**, 257.
4) Journ. f. prakt. Chem. **49**, 24. 5) Compt. rend. **31**, 725.
6) Ann. d. chim. et phys. Ser. 3, **36**, 392. 7) Pogg. Ann. **87**, 293.
8) Chem. Centralblatt **1857**, 759. 9) Journ. Chem. Soc. **13**, 22.
10) ebenda **3**, 311; **11**, 196; **25**, 33, sowie Air and Rain.
11) Journ. Chem. Soc. **1867**, 189 u. 199.
12) Naturforscher **4**, 359.
13) Journ. Chem. Soc. Abstr. **1873**, 595.
14) Lancet **1872**, Th. 2, 151. 15) Compt. rend. **77**, 675.

	CO_2 im Mittel	Bemerkungen
1875 De Chaumont[1]), London	4.16—5.6	
1875 Tissandier[2]), im Ballon gesammelt	2.4 —3	900—1000 m
1875 Farsky[3]), Tabor	3.39	
1876 Claesson[4]), Lund	2.79	
1876 Hasselbath[5]), Dahme	3.34	
1879 Fodor[6]), Budapest	3.886	
1879 Reiset[7]), Dieppe	2.942	
» » Paris	3.027	
» » »	2.978	2.902—2.997 Land
1881 Levy[8]), Montsouris	3.02	
» Risler[9]), Calèves	3.035	Höhe 420 m
» Armstrong[10]), Grasmere	2.96	(Nachts 3.3)
1882 Muntz u. Aubin[11]), Paris	2.88—4.22	
» Muntz u. Aubin, Pic du Midi	2.86	Höhe 2877 m
1884 Muntz u. Aubin, Chile	2.665—2.82	
» » Mexico	2.665—2.86	
» » Florida	2.897	(Nachts 2.947)
1885 Hempel[12]), Dresden	3.2 —5.5	
» Spring[13]), Lüttich	3.3526	2.67—5.25
1886 Van Nuys u. Adams[14]), Bloomington U. S.	2.816	
1887 Carnelley[15]), Dundee	3.90	
1888 Bedson[16]), Newcastle	4.15	
1891 Lebedinzeff[17]) Odessa	3.04	
1892 Graftiau u. Petermann Gemploux[18])	3.70	Stadt
	2.9444	Land

[1]) Parkes, prakt. Hygiene, 7. Aufl., S. 595.

[2]) Journ. Chem. Soc. Abstr. **1875**, 1051. [3]) ebenda **1878**, 164.

[4]) Diese Berichte **9**, 174. [5]) Naturforscher **9**, 144.

[6]) Hygien. Unters. üb. Luft (Braunschweig 1881).

[7]) Journ. Chem. Soc. Abstracts **1879**, 744; **1880**, 605.

[8]) Annuaire de Montsouris 1882.

[9]) Journ. Chem. Soc. Abstracts **1882**, 1026. [10]) Proc. Roy. Soc. **30**, 343.

[11]) Journ. Chem. Soc. Abstracts **1881**, 468, 875; **1882**, 361; **1884**, 659.

[12]) Diese Berichte **1885**, 280. [14]) Mem. Acad. de Belgique **37**.

[14]) Journ. Chem. Soc. Abstracts **1887**, 549. [15]) Phil. Trans. **178**, 61.

[16]) North Eastern Sanitary Insp. Ass. Rep.

[17]) Journ. Chem. Soc. Abstracts **1891**, 1290. [18]) ebenda **1893**, 1167.

Nach Reiset, Muntz, Aubin und Petermann ist der Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure nur sehr geringen Schwankungen unterworfen, welche die Grösse von 3 Th. auf 100000 Th. nicht überschreiten. Er ist praktisch gleich gross über dem Lande in allen Theilen der Erde und ist unabhängig von Höhe, Regenfall, Temperatur, Windrichtung und der Natur des Landes, ob unfruchtbar oder cultivirt. Reiset, Muntz, Aubin und Truchot (loc. cit.) stellen ferner die Behauptung auf, dass der Unterschied zwischen Stadt- und Land-Luft ein sehr geringer sei und bei windigem Wetter vollständig verschwinde.

Die relativen Mengen betragen:

Paris	3.027 Vol. in 10000
Dieppe	2.94
Landbezirke	2.85
Paris bei windigem Wetter	2.89

Diesen Schlussfolgerungen widersprechen die Resultate von Angus Smith, Spring und vielen andern Beobachtern.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, festzustellen 1. die Grösse der täglichen Schwankung der Kohlensäuremenge, welche an einem bestimmten Ort gefunden wird, 2. den Unterschied zwischen der Luft in einer Fabrikstadt und in den Vorstädten und 3. den Einfluss meteorologischer Bedingungen auf die Menge der Kohlensäure.

Die von mir angewandte Bestimmungsmethode der Kohlensäure stellt eine geringe Modification des bekannten Pettenkofer'schen Processes dar. Die Luft wird in einer trockenen verstopften Flasche von 9—10 L. Inhalt gesammelt, indem man mit einem Blasebalg Luft aus der Flasche heraussaugt, wie das von Angus Smith empfohlen worden ist (Luft und Regen, S. 450). Man fügt darauf 50 ccm Barytwasser zu, schüttelt um und führt nach einer halben Stunde die trübe Flüssigkeit in einen verstopften Scheidetrichter über. Die Röhre des Trichters geht durch die Durchbohrung eines Kautschukstopfens, welcher in den Hals einer Glasglocke eingepasst ist. Das eine Ende einer biegsamen Metallröhre ist in die zweite Durchbohrung des Stopfens eingesetzt, und das andere Ende derselben passt in einen kleinen Kork, welcher die obere Oeffnung des Scheidetrichters verschliesst. Die Glasglocke enthält ein kleines Becherglas, über welchem ein Trichter angebracht ist, welcher mit einem Pfropfen gereinigten Asbests oder mit einem gewöhnlichen Papierfilter versehen ist. Die Luft in der Glocke wird durch Stäbchen von feuchtem kaustischen Kali von Kohlensäure befreit.

Diese Anordnung gestattet es, die trübe Barytlösung zu filtriren, ohne dass sie der atmosphärischen Kohlensäure ausgesetzt wird.

Ein aliquoter Theil der filtrirten Flüssigkeit wird mit Salzsäure oder Salpetersäure (1 ccm = 1 mg CO_2) unter Anwendung von Phenol-

phtaleïn als Indicator titrirt. Diese Modification vermeidet den Fehler, welcher durch die Einwirkung von Oxalsäure auf das Baryumcarbonat hervorgerufen wird.

Da etwas von dem Baryt durch den Asbest oder das Filtrirpapier zurückgehalten werden könnte, so wird die dadurch hervorgerufene geringe Verminderung der Alkalinität jedesmal, wenn die Barytlösung gestellt wird, bestimmt.

Spring hat gezeigt, dass Glas die Fähigkeit besitzt, Baryt auf seiner Oberfläche zu condensiren, und neuerdings haben Letts und Blake[1]) von Neuem auf diese Thatsache hingewiesen.

Die Einwirkung des Baryts variirt beträchtlich mit den Glassorten verschiedenen Ursprungs. In einem Falle betrug die Menge des auf dem Glase condensirten Baryts nicht weniger, als das Aequivalent von 5 mg Kohlensäure, und da dieses specielle Gefäss eine Capacität von annähernd 5 L. besass, so beträgt der Fehler in der Kohlensäurebestimmung 5 Volume dieses Gases in 10000 Volumen Luft.

Da meine Versuche mit Gefässen, welche durch Ueberzüge von Lack, Nitrocellulose und Paraffin gegen die Einwirkung des Baryts geschützt waren, keinen Erfolg hatten, so war es nothwendig, sorgfältig solche Glascylinder auszuwählen, welche durch Baryt nicht leicht angegriffen wurden.

Um den aus dieser Quelle stammenden Fehler zu eliminiren, wurde eine Reihe blinder Versuche gemacht, indem die Apparate mit Luft gefüllt wurden, die frei von Kohlensäuregas war, darauf Barytwasser zugesetzt und nach einer halben Stunde die Stärke des Barytwassers bestimmt wurde. Es wurde dann der hierdurch hervorgerufene geringe Verlust in der Stärke des Barytwassers bei den Bestimmungen in Rechnung gezogen.

142 Bestimmungen wurden ausgeführt mit Luft, welche in einem Garten in der Vorstadt von Sheffield etwa $1^1/_2$ englische Meilen West-Süd-West vom Mittelpunkt der Stadt gelegen gesammelt worden war. Die Resultate waren die folgenden:

	Zahl d. Bestimmungen	Volume CO_2 in 10000 Th. Luft Durchschnitt	Maximum	Minimum
Sheffield-Vorstadt	142	3.266	5.14	2.16
Nebel	7	3.94		
kein Nebel	135	3.24		
Schnee	32	3.58		
kein Schnee	110	3.24		
feuchte Tage		3.12		
schöne Tage		3.14		
Sheffield-Centrum der Stadt	22	3.9	6.22	2.80

[1]) Journ. Chem. Soc. 1896, 192.

Der durchschnittliche Gehalt an Kohlensäureanhydrid, welcher in der Atmosphäre der Vorstadt von Sheffield vorhanden ist, ist höher, als derjenige, welcher in Paris (2.85), in Dieppe (2.94) und in Odessa (3.04) aufgefunden worden ist, er ist jedoch niedriger, als in Gemploux (3.7) und in Dundee (3.9) und ein wenig niedriger, als in Lüttich (3.35). Die Schwankung im Kohlensäuregehalt (2.98) ist etwas grösser, als in Lüttich (2.58) aber geringer, als die von Carnelley in Dundee beobachtete (3.4).

Der Kohlensäuregehalt ist deutlich höher im Centrum der Stadt Sheffield, als in der Vorstadt. Das Plus beläuft sich im Durchschnitt auf 0.63 Volume in 10000 Volumen Luft.

In der Luft von Sheffield findet sich mehr Kohlensäure, als in irgend einer der vorher erwähnten Städte mit alleiniger Ausnahme von Dundee.

Eine Prüfung der aus den Analysen der Luft in der Vorstadt von Sheffield abgeleiteten Resultate führt zu den folgenden Ergebnissen:

Nebel und Schnee erzeugen ein deutliches Anwachsen des Kohlensäuregehalts, Regen ruft dagegen keine merkliche Wirkung hervor. Dumas, Boussingault, Schulze, Fodor und Angus Smith führen an, dass Regen Kohlensäure aus der Luft entferne. Reiset, Muntz und Aubin dagegen behaupten, er habe die entgegengesetzte Wirkung, und Spring fand, dass der Regen keinen Einfluss auf die Kohlensäuremenge ausübe.

Der Einfluss von Windrichtung, Jahreszeit, Temperatur und Barometerstand ist in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft.

Wind	CO_2	Monat	CO_2
N	3.23	Januar	3.60
NO	3.13	Februar	3.13
NW	3.27	März	3.06
O	3.40	April	2.59
S	3.31	December	3.23
SO	3.57		
SW	3.15		
W	3.14		

Temperatur

	Unter 0°	0—5°	5—10°	10—15°
Vol. CO_2	4.06	3.31	3.22	2.98

Barometerstand

	770 mm	760	750	740	730	720
CO_2	3.21	3.32	3.20	3.11	3.32	4.23

Der Kohlensäuregehalt erreicht sein Maximum bei Südost- und Ostwind und sein Minimum bei West- und Nordostwind. Da der

Westwind über die Moore weht, so ist er natürlich von einem geringen Anwachsen der Kohlensäuremenge begleitet, dagegen ist die Verminderung der Kohlensäure bei Nordostwind, welcher über einen Theil der Stadt geweht hat, eine unerwartete Thatsache.

Während der Wintermonate erreicht die Kohlensäure ihr Maximum im Januar und fällt allmählich bis zum April ab. Während der Sommer- und Herbst-Monate wurden keine Beobachtungen angestellt.

Die Kohlensäuremenge vermindert sich bei steigender Temperatur, ein Resultat, das mit früheren Untersuchungen nicht im Einklang steht. Es mag das daher rühren, dass bei wärmerem Wetter eine geringere Menge Brennmaterial für Haushaltungszwecke verbraucht wird.

Die Kohlensäure nimmt zu bei sehr hohem und sehr niedrigem Atmosphärendruck. Diese Schlussfolgerung stimmt einerseits überein mit den Beobachtungen von Spring, dass ein hoher Barometerstand und eine Zunahme der Kohlensäure Hand in Hand gehen, und andererseits mit der Behauptung von Muntz und Aubin, dass die Kohlensäuremenge gross ist, wenn das Barometer niedrig steht.

University College. Sheffield.

---

255. P. Friedlaender und R. Taussig: Ueber einige Sulfosäuren des α-Naphtols.

[Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate. V.]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Zur Darstellung der Sulfosäuren des α-Naphtols sind mehrere Methoden anwendbar.

Die einfachste, welche in der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Naphtol besteht, führt zu Sulfosäuren, in denen sich die Sulfogruppe in den Stellungen 2, 4 oder 7 befindet. 1.6 Derivate scheinen nur in untergeordneter Menge aufzutreten. Aehnlich verhält sich α-Naphtol-2-carbonsäure, deren 4.6- und 4.7-Sulfoderivate leicht Kohlensäure abspalten und für die Darstellung dieser Säuren besonders geeignet sind. Auch Naphtolcarbonat liefert beim Sulfuriren hauptsächlich 1.4- und 1.4.7-Derivate und nur verhältnissmässig wenig 1.4.6.

Für die Gewinnung der anderen Sulfosäuren ist man daher auf indirecte Methoden angewiesen, von denen der Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl mittels der Diazoverbindung oder durch Erhitzen mit Wasser oder Mineralsäuren, oder einer Sulfogruppe in Polysulfosäuren mittels der Natronschmelze die bequemsten sind. Ferner ist es möglich, aus α-Naphtolpolysulfosäuren durch Behandeln

mit Natriumamalgam α-Sulfogruppen zu eliminiren und so zu neuen Sulfoderivaten des α-Naphtols zu gelangen.

Einige dieser Verbindungen sind bereits von anderer Seite beschrieben (s. unten), aber zum Theil nur ungenügend charakterisirt. Die Untersuchung derselben wird wesentlich erschwert durch den Umstand, dass häufig geringe Verunreinigungen genügen, um die Krystallisationsfähigkeit aufzuheben und den äusseren Habitus gänzlich zu verändern. So konnten die bisherigen Beobachter krystallisirte Salze der technisch wichtigsten dieser Säuren, der 1.4-Naphtolsulfosäure, gar nicht erhalten, während dieselben in reinem Zustande zum Theil ein ganz hervorragendes Krystallisationsvermögen besitzen. Wir fanden, dass man sich häufig mit Erfolg der Zinksalze dieser Säuren zu ihrer Reinigung bedienen kann, welche zwar in Wasser durchgängig sehr leicht löslich sind, aber aus nicht zu verdünnten Lösungen durch Zusatz von überschüssiger syrupöser Chlorzinklösung in fester Form abgeschieden werden können. Die Verunreinigungen scheiden sich meist vor den Zinksalzen bei fractionirtem Ausfällen aus und werden durch Absaugen entfernt.

1.2-α-Naphtolmonosulfosäure.

Verfährt man nach den Angaben des Entdeckers dieser am längsten bekannten Sulfosäure und behandelt α-Naphtol mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so entsteht, wie schon M. Conrad und W. Fischer angeben, in grosser Menge 1.2.4-Disulfosäure, deren Bildung nicht vermieden werden kann, wenn sämmtliches Naphtol sulfurirt wird. Bequemer, als die genannten Vorschriften ist folgende.

100 g feingepulvertes Naphtol werden in 100 g Schwefelsäure (66° B.) eingerührt und bis zur Lösung kurze Zeit auf 60—70° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird in Wasser gelöst und mit Benzol extrahirt, wobei 16 g Naphtol regenerirt werden. Aus der wässrigen Lösung fällt durch concentrirte Chlorkaliumlösung das Kaliumsalz als sandiges, aus kurzen, strahlenförmig gruppirten Nädelchen bestehendes Krystallpulver, das in heissem Wasser leicht löslich ist und die angegebene Zusammensetzung besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(SO_3K).OH + \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 3.32, K 14.89.

Gef. » » 3.38, » 14.87.

Man erhält davon 76—80 g, ca. 50 pCt. der theoretischen Menge, während das Verfahren von Schaeffer nur 23 pCt., das von M. Conrad und W. Fischer ca. 30 pCt. liefert.

1.2-Naphtolsulfosäure scheint die einzige Sulfosäure des α-Naphtols zu sein, die sich in mässig verdünnten Mineralsäuren schwer

löst. Sie fällt aus wässeriger Lösung durch concentrirte Salzsäure in feinen weissen Nädelchen aus, die an der Luft zerfliessen und in Aether unlöslich sind.

1.3-Naphtolsulfosäure.

Die Verbindung ist nach verschiedenen Methoden darstellbar: durch Diazotiren und Verkochen der 1.3-Naphtylaminmonosulfosäure[1]) und durch Eliminiren einer Amidogruppe der γ-Amidonaphtolmonosulfosäure[2]). (Die Angabe des D. R.-P. 64979 von Kalle & Co. über die Bildung aus α-Naphtylamin-3.8-disulfosäure durch Erhitzen mit Wasser auf 180^0 ist nicht zutreffend.)

Wir erhielten nach beiden Methoden eine identische Säure, für deren Reinigung sich am besten das Zinksalz eignet. Dasselbe wird aus dem leicht löslichen, nicht gut krystallisirenden Baryumsalz durch Umsetzung mit Zinkvitriol gewonnen, aus concentrirter wässriger Lösung durch sehr concentrirte Chlorzinklösung ausgefällt und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser in schwach rosa gefärbten, langen Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6(OH)SO_3)_2Zn + 8^1/_2 H_2O$.

Procente: Zn 9.78.

Gef. » » 9.67.

Das Krystallwasser lässt sich wegen Zersetzlichkeit des Salzes bei höherer Temperatur nicht direct bestimmen.

Wie schon Gattermann und H. Schulze[3]) beobachtet haben, liefert die Säure mit Diazoverbindungen Orthoazofarbstoffe.

1.4-Naphtolsulfosäure.

Zur Untersuchung diente ein technisches Präparat, das nach den Angaben des D. R. P. 46307 durch Erhitzen gleicher Theile naphthionsauren Natrons mit 50 pCt. Natronlauge auf $240-260^0$ unter Druck dargestellt war. Eine bequeme Reinigung dieses Products gelingt in folgender Weise. Die heisse concentrirte Lösung des Natriumsalzes wird mit wenig concentrirter Chlorzinklösung versetzt, von ausfallenden dunklen Flocken abfiltrirt und zu dem nun wesentlich helleren Filtrat eine syrupöse Chlorzinklösung im Ueberschuss zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Säure als Zinksalz ab, das nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus wenig Wasser völlig rein und weiss erhalten wird. Bei langsamer Krystallisation resultiren compacte, gut ausgebildete Prismen, für deren Bestimmung wir Herrn Burwell im mineralogischen Institut zu Strassburg zu Dank verpflichtet sind.

---

[1]) P. Friedlaender, diese Berichte 28, 1951.

[2]) Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. 57910.

[3]) Diese Berichte 30, 54.

Krystallsystem: rhombisch a : b : c = 0.2453 : 1 : 0.4670. Beobachtete Formen 100, 010, 011, 110. Tafelförmig nach 100 oder 010. 1.5—2 mm lange, bis 2 mm dicke und breite, meist rundum ausgebildete Krystalle.

Das Salz scheint 8 Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches indess nicht direct bestimmt werden kann, da das Salz sich schon bei 100° (wie auch bei längerem Kochen mit Wasser), unter Auftreten von Naphtolgeruch, allmählich zersetzt.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6(OH)SO_3)_2Zn + 8H_2O$.

Procente: Zn 10.17.

Gef. » » 10.07, 10.18.

Mittels dieses Salzes gelingt es in der angegebenen Weise, auch aus den Präparaten reine Säure darzustellen, die nach Néville und Winther[1]) aus diazotirter Naphtionsäure erhalten werden und kaum in krystallirte Form zu bringen sind[2]). Aus dem Zinksalz lässt sich durch Soda ein Natriumsalz erhalten, das bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in Säulen krystallisirt und sich in reinem Zustande im Gegensatz zu den Angaben von M. Conrad und W. Fischer[3]) aus seiner concentrirten wässrigen Lösung durch Kochsalz ausscheiden lässt.

Durch vorsichtiges Sulfuriren von α-Naphtol mit etwa dem gleichen Gewicht Schwefelsäure und ½ Theil Eisessig entsteht neben 1.2-Monosulfosäure (Schaeffer) auch das obige 1.4-Derivat. H. Baum[4]) glaubte durch Einwirkung der berechneten Menge rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin auf in Eisessig gelöstes Naphtol, eine neue Säure erhalten zu haben, deren Baryumsalz infolge seiner Schwerlöslichkeit eine Trennung von einer isomeren gestattet. Wir fanden indess bei Wiederholung der Angaben die Säure in jeder Hinsicht identisch mit der Schaeffer-schen 1.2-Naphtolsulfosäure. Es ist dies nicht weiter auffallend; merkwürdiger ist, dass Claus und Oehler[5]) sowie Claus und Knyrim[6]) für jede der beiden identischen Säuren andere Eigenschaften und eine andere Constitution feststellen konnten.

1.5-Naphtolsulfosäure.

Auch bei dieser Säure, die durch Zersetzen diazotirter 1.5-Naphtylaminsulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) dargestellt wurde, zeichnet sich das (wie oben erhaltene) Zinksalz durch her-

---

[1]) Diese Berichte **13**, 1949.

[2]) O. N. Witt und H. Kaufmann, diese Berichte **24**, 3157.

[3]) Annalen **273**, 102.

[4]) Patanm. B 4197 vom 30. Juni 1883, Mon. scient. **1883**, 1122.

[5]) Diese Berichte **15**, 312. [6]) Diese Berichte **18**, 1824.

vorragende Krystallisationsfähigkeit aus, während die anderen Salze schlecht oder gar nicht krystallisiren. Es wurde in langen, lancettförmigen, sehr leicht löslichen Nadeln erhalten, die sich ohne Zersetzung bei 110° trocknen lassen.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6(OH)SO_3)_2Zn + 8^1/_2 H_2O$.

Procente: H_2O 23.04, Zn 12.72.

Gef. » » 23.37, » 12.89.

Auf Zusatz von Nitrit zur salzsauren Lösung desselben scheidet sich die 2-Nitroso-1-naphtol-5-sulfosäure in langen, gelben, büschelförmig gruppirten Nadeln aus, die mit Eisensalzen die grüne Reaction der *o*-Nitrosonaphtole geben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(OH).(NO).SO_3H + 2H_2O$.

Procente: H_2O 12.5, N 4.84.

Gef. » » 13.17, » 5.04, 5.22.

Das Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_{10}H_5(OH).(NO)SO_3Na + 2H_2O$ (ber. Na 8.36, gef. 8.35, H_2O 11.58, gef. 11.69) krystallisirt ebenfalls in gelben Nadeln, das Baryumsalz bildet gelbe, zu Warzen vereinigte Nädelchen, die einmal ausgeschieden in Wasser sehr schwer löslich sind.

1.7-Naphtolmonosulfosäure.

Die Bildung dieser Säure wird in einigen Mittheilungen erwähnt, sie selbst aber nicht näher charakterisirt. Sie entsteht nach einer (versagten) Patentanmeldung von Liebmann und Studer L. 4327 vom 6. Juni 1887 aus α-Naphtol-2-4-7-trisulfosäure oder 2.7- resp. 4.7-disulfosäure (siehe weiter unten) durch Kochen mit starker Salzsäure.

Wir gingen für ihre Darstellung von einem Product aus, das man leicht in einheitlicher Form erhalten kann und das bereits ausführlich beschrieben wurde. 1-Oxy-2-naphtoë-4.7-disulfosäure[1]) verliert bei Einwirkung von Säuren bei höherer Temperatur sowohl die Carboxylgruppe 2 wie die Sulfogruppe 4 und geht in α-Naphtol-7-monosulfosäure über. Man hat es hierbei in der Hand, entweder zunächst die Carboxylgruppe durch längeres Kochen mit 3 proc. Salzsäure abzuspalten — unter Bildung von α-Naphtol-4.7-disulfosäure — oder durch kurzes Erhitzen auf ca. 140° mit mässig verdünnter Schwefelsäure die Sulfogruppe 4 zu eliminiren. In letzterem Fall entsteht zunächst 1-Oxy-2-Naphtoë-7-monosulfosäure. Zu ihrer Darstellung löst man Oxynaphtoëdisulfosäure in heisser Schwefelsäure vom Sdp. 160° und erwärmt kurze Zeit auf 140—145°. Bei dieser Temperatur scheidet sich nach kurzer Zeit unter nur mässiger Kohlensäureentwickelung als Krystallbrei Oxynaphtoëmonosulfosäure aus, die

[1]) P. Friedlaender und Zinberg, diese Berichte 29, 37.

in stärkeren Mineralsäuren schwer löslich ist. Zur Reinigung löst man die abgesaugte Säure in Wasser und fällt mit conc. Salzsäure in der Hitze. Die freie Säure bildet weisse feine Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung intensiv indigblau. Sehr charakteristisch ist ihre Eigenschaft, (wie die ihres Natronsalzes) sich aus heissen wässrigen Lösungen bei langsamem Abkühlen in Form einer compacten, gelatinösen Masse abzuscheiden, die aus haarfeinen mikroskopischen Nadeln besteht und sich kaum filtriren lässt. Das saure Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in Kochsalzlösung fast unlöslich, das saure Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zur heissen Lösung der Säure in sehr schwer löslichen weissen Nädelchen aus. Ber. für ($C_{10}H_5(OH)$. $(COOH)SO_3)_2Ba$. Ba 19.66 pCt., gef. 19.16). Die Lösungen der Salze fluoresciren in alkalischer Lösung stark gelblichgrün.

Bei höherer Temperatur verliert die Säure Kohlensäure und geht in 1.7-Naphtolsulfosäure über, am glattesten bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 120° mit wenig Wasser. Es tritt hierbei klare Lösung ein und beim Eindampfen derselben hinterbleibt 1.7-Naphtolsulfosäure als krystallinische, etwas hygroskopische, in Wasser und Alkohol äusserst leicht lösliche Masse. Eisenchlorid färbt in schwach saurer Lösung braunviolett. Die Salze sind durchgängig sehr leicht löslich und fluoresciren in alkalischer Lösung gelbgrün. Das Baryumsalz bildet weisse Nädelchen, die in gesättigter Chlorbaryumlösung ziemlich schwer löslich sind. Zinksalz $(C_{10}H_6(OH)SO_3)_2Zn + 8 H_2O$ grosse, strahlenförmig gruppirte, leicht lösliche Nadeln; ber. H_2O 21.65, gef. 21.97, Zn 12.72, gef. 12.60. Das Nitosonatriumsalz krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ H_2O in dunkelorangegelben Nadeln; ber. H_2O 8.94, gef. 9.33, Na 8.36, gef. 8.37.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Diazoverbindungen, mit denen säureunechte Azofarbstoffe entstehen. Die Säure combinirt mit *p*-Diazonitrobenzol bereits in schwach essigsaurer Lösung unter Bildung eines gelbrothen Farbstoffs, der sich in Alkalien violetblau löst. Hierbei wird, wie sich aus der Titration ergiebt, 1 Mol. $C_6H_4(NO_2)N_2Cl$ verbraucht. Combinirt man dagegen in alkalischer Flüssigkeit, so entsteht direct ein Disazofarbstoff durch Vereinigung mit 2 Mol. Nitrodiazobenzol (sauer braunroth, alkalisch blauviolett).

Wir möchten hier hervorheben, dass die Alkaliechtheit von Sulfonaphtolazofarbstoffen nicht nur von der *o*-Stellung der Azogruppe, sondern auch von der Natur der zweiten Componente abhängt. Fast alle Azoderivate des *p*-Nitranilins (auch die der β-Naphtolsulfosäuren und der α-Naphtol-4-sulfosäure) zeigen in alkalischer Lösung eine andere Färbung (violett) als in saurer (roth).

α-Naphtol-3.6-disulfosäure.

Durch Erhitzen von Naphtalintrisulfosäure 1.3.6., die sich in überwiegender Menge bei directem Sulfuriren von Naphtalin bildet, mit Natronlauge auf 170—180° unter Druck erhielten Gürke und Chr. Rudolph (D. R. P. 38281) eine Naphtoldisulfosäure, deren Constitution bisher mit Sicherheit noch nicht festgestellt wurde. Von vornherein war es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Aetznatron zunächst die α-Sulfogruppe der Naphtalintrisulfosäure durch Hydroxyl ersetzt werden würde; und die Säure musste dann identisch sein mit einer Naphtoldisulfosäure, die von Freund (D. R. P. 27346) aus der durch Nitriren und Reduction von Naphtalin-3.6-disulfosäure dargestellten Naphtylamindisulfosäure durch Diazotiren und Verkochen erhalten wurde. Allerdings wird diese Säure in D. R. P. 27346 als β-Naphtoldisulfosäure bezeichnet, indessen ist die zugehörige Naphtylamindisulfosäure inzwischen von Alén (Bull. 1883, 63) näher untersucht und kürzlich von Armstrong und Wynne (Proc. chem. soc. 1895, 82) als α-Naphtyl-3.6-disulfosäure festgestellt worden. Es kann daher auch über die Constitution der Freund'schen Säure kein Zweifel bestehen.

Wir stellten dieselbe aus α-Naphtylamindisulfosäure nach D. R.-P. 27346 dar, fanden es aber zweckmässiger, die Ueberführung in die Naphtoldisulfosäure statt durch Diazotiren nach den Angaben einer Patentanmeldung von L. Casella & Co. C. 4375 durch Erhitzen mit der 3-fachen Menge Wasser im Rohr auf 180° herbeizuführen.

Bei einem Vergleich der so dargestellten Säure mit der von Gürke und Rudolph ergab sich völlige Uebereinstimmung in folgenden Reactionen: die freie Säure wie ihre sauren Salze sind in Wasser äusserst leicht löslich und werden durch Eisenchlorid blau gefärbt. Mit Diazoverbindungen entstehen säureechte Azofarbstoffe, die reducirten Lösungen derselben färben sich in alkalischer Flüssigkeit an der Luft blau (Reaction der 2-Amido-α-naphtolsulfosäuren); das saure Natronsalz wird aus conc. Lösung durch Kochsalz gefällt und löst sich in Alkohol, die heiss gesättigte Lösung gelatinirt beim Erkalten. Das saure Baryumsalz ist ziemlich schwer löslich (gef. Ba 30.90 pCt., ber. 31.09 pCt.). Die alkalischen Lösungen der Salze fluoresciren schwach grün.

Bei dem Mangel besonders charakteristischer Eigenschaften sind diese Daten jedoch kaum hinreichend. Ganz scharf gelang indessen die Identificirung durch Erhitzen beider Säuren mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° nach den Angaben des D. R.-P. 85061 von Kalle & Co. Es entsteht hierbei eine einheitliche, schwer lösliche, gut krystallisirende 1.3-Naphtylendiamin-6-monosulfosäure, die sich durch sehr charakteristische Reactionen identificiren lässt.

Die Constitution der Gürke-Rudolph'schen Säure scheint uns hierdurch festgestellt.

α-Naphtol-2.4.7-trisulfosäure.

Merkwürdiger Weise ist diese am frühesten dargestellte Trisulfosäure des α-Naphtols, die technisch in grossem Maassstabe auf Naphtolgelb S verarbeitet wird, nirgends näher beschrieben, obwohl sie sich durch ein äusserst charakteristisches Salz auszeichnet, das ihre scharfe Trennung von allen anderen bei der Sulfurirung von α-Naphtol auftretenden Säuren gestattet. Ihr neutrales Baryumsalz scheidet sich nämlich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung schon in der Hitze in sehr feinen flimmernden Kryställchen aus, die einmal abgeschieden selbst von viel kochendem Wasser nur äusserst langsam wieder gelöst werden. Kocht man deshalb den Verdampfungsrückstand verschiedener naphtolsulfosaurer Baryumsalze mit etwas Wasser wiederholt aus, so bleibt der trisulfosaure Baryt fast quantitativ zurück. Das Salz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_4(OH)(SO_3)_3)_2Ba_3 + 3\,H_2O$.

Analyse:	Ber. Procente:	H_2O 4.33,	Ba 35.04.
	Gef. »	» 4.75,	» 34.47.

Verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, lösen das Salz leicht. Die daraus darstellbaren Kalium-, Natrium- und Calcium-Salze sind leicht löslich und nicht besonders charakteristisch.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit welcher die Sulfogruppe 4 eliminirt wird. Bei kurzem Behandeln mit Natriumamalgam in kalter wässriger Lösung entsteht α-Naphtol-2.7-disulfosäure, beim Versetzen der schwach salzsauren Lösung des Baryumsalzes mit etwas Nitrit fällt sofort schwefelsaurer Baryt aus. In Lösung befindet sich 4-Nitroso-1-naphtol-2.7-disulfosäure, die mit Eisensalzen nicht reagirt.

Mit Hülfe des zählöslichen Baryumsalzes lässt sich die Bildung der Trisulfosäure unter Bedingungen constatiren, welche von den bisher publicirten wesentlich abweichen. Nach den Angaben des D. R.-P. 10785 wird die Säure erhalten durch mehrstündiges Sulfuriren von α-Naphtol mit 2 Th. 25 pCt. und 1.8 Th. 80 pCt. Anhydrids bei 40—50°. Wir fanden, dass α-Naphtol bei etwas höherer Temperatur wenigstens schon von sehr viel schwächerer Säure in Trisulfosäure verwandelt wird. So enthält eine Mischung von Naphtol mit $2^1/_2$ Th. conc. Schwefelsäure 66° Bé nach 4-stündigem Erhitzen auf 125° (wobei bereits etwas schweflige Säure entwickelt wird) ca. den 7. Theil des Naphtols als Trisulfosäure, das übrige grossenteils als 2.7- und 4.7-Disulfosäure.

256. S. Blumenfeld und P. Friedlaender: Ueber eine allgemeine Reaction aromatischer Chinone.

(Vorläufige Mittheilung)

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Aromatische Chinone reagiren mit Phenolen bekanntlich unter Bildung von sogenannten Phenochinonen oder Chinhydronen, die durch directe Addition der betreffenden Verbindungen entstehen und intensiv gefärbt sind. Sie zerfallen sehr leicht in die Componenten. So entsteht aus Chinon und Hydrochinon das sogenannte Chinhydron. aus Chinon und Phenol das Phenochinon durch einfaches Zusammengiessen der Lösungen der betreffenden Körper.

Wir fanden, dass unter abgeänderten Verhältnissen Phenole auf Chinone in wesentlich anderer Weise einwirken. Erwärmt man eine Mischung gleicher Moleküle eines Chinons und eines Phenols mit oder ohne Lösungsmittels unter Zusatz von wenig concentrirter Schwefelsäure, so bilden sich in den meisten Fällen quantitativ ungefärbte Condensationsproducte. Die Analyse derselben ergab, dass sich hierbei gleiche Moleküle ohne Wasseraustritt mit einander vereinigen.

Die Reaction ist nicht nur auf das gewöhnliche Chinon anwendbar sondern auch auf α- und β-Naphtochinon.

Als Beispiel einer derartigen Condensation geben wir die Reaction zwischen α-Naphtochinon und Pyrogallol an. Man löst 1 Molekül α-Naphtochinon in einer geringen Menge Eisessig, giebt etwas mehr, als 1 Molekül Pyrogallol hinzu und versetzt hierauf mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure. Es tritt sofort eine Farbenverschiebung ein, wobei auch eine Ausscheidung stattfindet. Hierauf wird erwärmt, wodurch wieder klare Lösung eintritt und die Färbung vollkommen verschwindet. Bei der Verdünnung mit Wasser fällt das Condensationsproduct krystallinisch aus. Dasselbe zeigt unter Zersetzung den Schmp. 240—246° (uncorr.), ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, unlöslich in Wasser, Ligroïn, Chloroform.

Die Ausbeute nähert sich der theoretischen.

Eine Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel

$$C_{16}H_{12}O_5 \ (C_{10}H_6O_2 + C_6H_6O_3)$$

stimmten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_5$.

	Procente:	C 67.60,	H 4.23.
Gef.	»	» 68.26,	» 4.32.

In analoger Weise verlaufen die Condensationen von gewöhnlichem Chinon, β-Naphtochinon einerseits, Resorcin, α-Naphtol andererseits.

Erinnert man sich, mit welcher Leichtigkeit primäre aromatische Amine dem Benzolkern des Chinons einverleibt werden unter Bildung von Chinonaminen, so liegt es nahe, hier einen ähnlichen Verlauf der Reaction anzunehmen und die entstehenden Körper als Oxyphenyläther aufzufassen.

Andererseits ist es bei der bekannten Neigung des Naphtols und einiger Phenolderivate, in Dinaphtyl- und Diphenyl-Derivate überzugehen, nicht ausgeschlossen, dass sich hierbei Hydroxylderivate des Diphenyls, Dinaphtyls oder Phenylnaphtyls bilden.

Eine Entscheidung über diese beiden Eventualitäten hoffen wir in Bälde geben zu können.

Wien. k. k. Technologisches Gewerbemuseum.

257. R. Löwy: Ueber Gallacetophenon.

(Eingegangen am 4. Juni.)
[Mitgetheilt in der Sitzung von Herrn O. Piloty.]

In einer früheren Mittheilung habe ich zusammen mit P. Friedländer[1]) die Condensationsproducte beschrieben, die durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Chlorgallacetophenon entstehen.

Letztere Verbindung war nach den Angaben von Nencki aus Pyrogallol und Chloressigsäure dargestellt, wobei die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig lässt.

Ich habe seitdem gefunden, dass man ein in der Seitenkette bromirtes Gallacetophenon mit sehr guter Ausbeute auf folgendem Wege erhalten kann.

Triacetylgallacetophenon.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Gallacetophenon führt, wie schon Nencki hervorhebt, nur zu einer Diacetylverbindung. Das bisher unbekannte Triacetylderivat erhält man dagegen, wie ich fand, leicht, bei kurzem Kochen ($^1/_2$ Min.) von 1 Theil Gallacetophenon mit der 3-fachen Menge Acetanhydrid und 1 Theil wasserfreiem essigsaurem Natron.

Längeres Kochen führt zur Bildung complicirter Condensationsproducte.

Beim Eingiessen in Wasser erstarrt das Oel schnell und wird zur völligen Reinigung aus Aether-Alkohol umkrystallisirt, woraus man das Triacetylgallacetophenon in sehr schön ausgebildeten, farblosen, dicken Krystallen erhält.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2431.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}O_7$.

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 56.86, » 4.90.

Schmelzpunkt 83°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid nicht.

Triacetylgallacetophenonbromid.

Die Bromirung der Acetylverbindung verläuft auf Zusatz der berechneten Menge Brom schnell und liefert ein einheitliches Product in guter Ausbeute.

Der zunächst ölige Verdampfungsrückstand wird beim Verreiben mit etwas Alkohol fest und lässt sich aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}O_7Br$.

Procente: Br 21.39.

Gef. » » 21,22.

Schmelzpunkt 103°.

Die Substanz giebt bei der Condensation mit aromatischen Aldehyden und Alkalien dieselben Verbindungen, wie Gallacetophenonchlorid und enthält daher das Brom in der Seitenkette.

Wien, Technolog. Gewerbe-Museum.

---

258. G. Ullmann: Ueber Naphtoketocumaran und seine Condensationsproducte.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

In einer vor Kurzem veröffentlichten Mittheilung wies P. Friedlaender darauf hin, dass das bei Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf α-Naphtol entstehende Acetonaphtol $C_{10}H_6<^{OH}_{COCH_3}$, nicht wie bisher angenommen als Para- sondern wahrscheinlich als Ortho-Derivat des α-Naphtols aufzufassen sei. Bei einer solchen Stellung durfte man erwarten, dass ein in der Seitenkette bromirtes Bromacetonaphtol $C_{10}H_6<^{OH}_{COCH_2Br}$ beim Behandeln mit schwachen Alkalien unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Ketocumaran der Naphtalinreihe, $C_{10}H_6<^{O}_{CO}>CH_2$, übergehen würde, aus dem sich dann durch Vereinigung mit Aldehyden Naphto-Flavonderivate darstellen liessen. Die hier mitgetheilte Untersuchung, die ich auf Veranlassung von Prof. Friedlaender unternahm, bringt die Bestätigung dieser Annahme und damit einen positiven Beweis für die Constitution des Acetonaphtols.

2. Acetoacetyl-1-naphtol, $C_{10}H_6<{O.COCH_3 \atop COCH_3}$.

Durch den Eintritt der Acetogruppe in die Orthostellung zum Hydroxyl wird letzteres geschützt; wie schon früher bemerkt, kann dasselbe nur schwer vollständig alkylirt werden und dasselbe gilt von der Acetylirung. Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid sind beim Kochen ohne Einwirkung, bei energischerem Acetyliren treten dagegen leicht weitergehende Condensationen auf unter Bildung cumarinartiger nicht näher untersuchter Producte. Ein brauchbares Resultat erhielt ich nach folgender Vorschrift.

1 Th. Acetonaphtol wird mit 3—3½ Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 Th. wasserfreiem Natriumacetat unter Rückfluss so lange gekocht, bis eine Probe in Alkohol mit Eisenchlorid versetzt nicht mehr die grüne Färbung des Ausgangsproducts zeigt, was nach ca. 2 Stunden der Fall ist. (Bei längerem Kochen entstehen mindestens zwei Verbindungen von höherem Schmelzpunkt.) Die Acetylverbindung wird dann in üblicher Weise isolirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie bildet lange, schwach bräunliche Nadeln vom Schmp. 103.5°, löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, färbt sich nicht mit Eisenchlorid und wird von Alkalien leicht verseift.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6<{O.COCH_3 \atop COCH_3}$.

Procente:	C 73.68,	H 5.26.
Gef.	»	» 73.15,	» 5.23.

Dasselbe Product erhält man in wesentlich schlechterer Ausbeute auch beim Erhitzen von Acetonaptol mit Essigsäureanhydrid auf 160°.

Benzoylacetonaphtol erhielt ich durch Kochen von Acetonaphtol mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid bis zur Beendigung der Salzsäureentwickelung, Zersetzen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn. Lange bräunliche Nadeln vom Schmp. 96.5°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6<{O.COC_6H_5 \atop COCH_3}$.

Procente:	C 78.62,	H 4.82.
Gef.	»	» 78.68,	» 4.42.

Bromirung des Acetoacetylnaphtols.

Die Einführung eines Bromatoms in die Seitenkette, die bei der nicht acetylirten Verbindung gar nicht gelang, ist auch beim Acetylderivat mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da stets gleichzeitig Substitutionen im Naphtalinkern eintreten und das Endresultat überdies durch die Wahl des Lösungsmittels sehr stark beeinflusst wird. Führt man die rasch und glatt verlaufende Bromirung in Eisessig oder Benzol aus, so entsteht auffallender Weise auch bei Anwendung nur eines Moleküls Brom wesentlich ein Dibromderivat,

welches, wie aus den weiter unten beschriebenen Condensationen hervorgeht, ein Atom Brom in der Seitenkette, eines im Naphtalinkern enthält. Das Reactionsproduct ist aber in beiden Fällen nicht das gleiche. Aus Eisessig erhielt ich gelbliche Nädelchen, die in Benzol und Essigester ziemlich leicht, in Alkohol und Ligroïn sehr schwer löslich sind und aus Benzol und Ligroïn in gelben Nadeln vom Schmp. 136.5° krystallisiren. Beim Bromiren in trockenem Benzol bei ca. 50° resultirten dagegen farblose Nadeln vom Schmp. 124°, die sich in Alkohol etwas leichter lösen. Beide Verbindungen werden von Natronlauge unter Zersetzung mit rother Farbe gelöst und geben mit Aldehyden identische Condensationsproducte, die noch 1 Atom Brom enthalten. Aus der Brombestimmung scheint mir hervorzugehen, dass hier ein Dibromacetonaphtol und das entsprechende Dibromacetoacetylnaphtol vorliegt, dass also beim Bromiren in Eisessig die in demselben z. Th. gelöst bleibende Bromwasserstoffsäure verseifend auf die Acetylgruppe eingewirkt hat (gef. Br 46.15 resp. 41.27 ber. für $C_{10}H_5Br<^{OH}_{COCH_2Br.}$ 46.51, für $C_{10}H_5Br<^{O.COCH_3}_{COCH_2Br.}$ 41.45.) Ich erhielt beide Verbindungen auch bei Einwirkung von 1, $1^1/_2$ und 2 Mol. Brom.

Vorzugsweise Monobromirung findet dagegen statt, wenn man 1 Mol. Brom auf Acetonaphtol in trockenem Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff einwirken lässt. Die Reaction verläuft jedoch hier wieder nicht einheitlich, und es ist sehr schwer, die entstehenden Bromproducte, die, wie es scheint, überdies sehr leicht verseift werden, durch Umkrystallisiren völlig rein zu erhalten. So erhielt ich aus Schwefelkohlenstoff nach sofortiger Entfernung des Bromwasserstoffs durch Kreide und Extrahiren der Verdampfungsrückstands mit Petroläther aus letzterem weisse Blättchen, die zwischen 77 und 87° schmolzen und nach Analyse und Reactionen im Wesentlichen aus Bromacetoacetylnaphtol bestehen, aber durch Umkrystallisiren nicht weiter zu reinigen waren. Beim Bromiren in Tetrachlorkohlenstoff schieden sich zunächst farblose Nadeln vom Schmp. 124.5° aus, deren Brombestimmung auf die Formel $C_{10}H_6<^{OH}_{COCH_2Br.}$ schliessen lässt (ber. Br 30.18, gef. 30.10), während in der Mutterlauge andere Verbindungen zurückbleiben.

Naphtoketocumaran, $C_{10}H_6<^{O}_{CO}>CH_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung stösst wegen ihrer Alkaliempfindlichkeit auf beträchtliche Schwierigkeiten. Nach verschiedenen Versuchen fand ich es am zweckmässigsten, das leicht lösliche Bromirungsproduct in Schwefelkohlenstofflösung, aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser in feiner Vertheilung auszufällen,

mit einem Molekül Soda ganz kurz zu erwärmen und das auf Zusatz von Salzsäure ausfallende Cumaran mit Wasser bei Anwesenheit von Thierkohle wiederholt auszukochen. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich in zarten krystallinischen Schuppen ab, welche sich leicht in Aether, schwerer in Alkohol lösen, und bei 91 bis 92° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O_2$.

Procente: C 78.26, H 4.34.

Gef. » » 77.74, » 5.00.

Die Verbindung ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und ertheilt denselben einen charakteristischen, an Amidoacetophenon erinnernden Geruch. Mit Fehling'scher Lösung entsteht beim Erwärmen eine intensiv fuchsinrothe Flüssigkeit, aus welcher sich violettrothe Flocken abscheiden. Die gleiche Reaction zeigt die in Alkohol gelöste Substanz mit Natronlauge auf vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.

Naphtoflavonderivate.

Wie zu erwarten, vereinigt sich sowohl das Naphtocumaran, wie das Monobromacetonaphton mit aromatischen Aldehyden zu Condensationsproducten, die vermuthlich als Naphtoflavonderivate aufzufassen sind. Von derartigen Verbindungen stellte ich folgende dar: 1. Condensation mit Protocatechualdehyd. Naphtoketocumaran wird mit dem halben Gewicht Protocatechualdehyd in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit intensiv roth färbt, auf Wasserzusatz scheiden sich gelbe Flocken des Condensationsproductes aus, zu dessen Reinigung ich die Eigenschaften seines Natriumsalzes, aus wässrigen Lösungen durch concentrirte Natronlauge ausgefällt zu werden, benutzte. Aus dem mit Natronlauge gewaschenen Salz, das sich im Wasser mit violetter Farbe löst, scheiden Säuren das Flavonderivat als gelben krystallinischen Niederschlag aus, der durch Lösen in Aether und Fällen durch Ligroïn umkrystallisirt werden kann.

Analyse: Ber. Procente: C 75.00, H 3.94.

Gef. » » 74.61, » 3.46.

Die Verbindung sintert bei 225—230° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Kräftiger Beizenfarbstoff, der auf Thonerde orange, auf Eisen dunkelbraun, auf Chrom röthlich braun anfärbt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orangegelb.

Der Methylenäther dieser Verbindung entsteht in analoger Weise bei Einwirkung von Piperonal auf Naphtoketocumaran, oder auf Bromacetonaphton bei Gegenwart von Soda. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter in Eisessig und Amylalkohol, aus dem die Verbindung in gelben Nadeln erhalten wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 75.95, H 3.79.
Gef. » » 75.67, » 4.05.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist kirschroth und wird beim Verdünnen gelb. Ein Monobromderivat dieser Verbindung erhielt ich aus dem oben beschriebenen Dibromacetonaphtol oder dessen Acetylverbindung in folgender Weise: Ein Theil des Bromproductes wird mit dem halben Gewichte Piperonal und etwas Alkohol verrieben und hierauf verdünnte Natronlauge zugesetzt, bis in der Kälte eine klare gelbe Lösung eintritt. Beim Erwärmen erstarrt dieselbe zu einem Krystallbrei des Condensationsproductes, das sich aus viel heissem Amylalkohol umkrystallisiren lässt. Gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe. (Ber. Br 20.27 pCt., Gef. 20.14 pCt.)

Chloracetylnaphtol, $C_{10}H_7 . OCOCH_2Cl$.

Angesichts der Schwierigkeiten der Reindarstellung des in der Seitenkette bromirten Acetonaphtols, liegt es nahe zu versuchen, ob sich dieselbe Verbindung nicht auch durch Einwirkung von Chloressigsäure oder Bromessigsäure auf α-Naphtol bei Gegenwart von Chlorzink würde darstellen lassen. Zahlreiche Versuche in dieser Richtung ergaben indessen ein negatives Resultat, und auch die Anwendung von Phosphoroxychlorid, die von Nencki bei Chloressigsäure und Pyrogallol empfohlen wurde, führt hier nur zur Chloracetylverbindung. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in langen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 48° und wird durch Säuren und Alkalien leicht zu Naphtol verseift (Berechn. Cl 16.09 pCt., Gef. 15.82 pCt.). Versuche, sie durch Condensationsmittel in Naphtoketocumaran überzuführen, ergaben kein positives Resultat.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

259. W. Dieckmann: Ueber das 1·2-Diketopentamethylen (Cyclopentandion 1-2).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Vor etwa 3 Jahren[1]) habe ich kurz mitgetheilt, dass ich durch Condensation von Oxalester und Glutarsäureester zum 1.2-Diketopentamethylendicarbonsäureester gelangt bin. Inzwischen war ich durch äussere Verhältnisse an der Weiterführung der damals begonnenen Arbeit verhindert, deren Wiederaufnahme ich durch eine kurze Mittheilung der bisher erhaltenen Resultate ankündigen möchte.

[1]) Diese Berichte 27, 965.

Die seiner Zeit ausgesprochene Hoffnung, durch Verseifung des)iketopentamethylendicarbonsäureesters zum 1.2-Diketopentamethylen u gelangen, hat sich erfüllt. Das so erhaltene Diketopentamethylen ist as erste bekannt gewordene, einfache cyclische 1.2-Diketon und auch ls Analogon des Campherchinons von Interesse.

Die Verseifung des Diketopentamethylendicarbonsäureesters wurde ach der von von Baeyer zur Ueberführung des Succinylobernstein-äureesters in *p*-Diketohexamethylen benutzten Methode[1]) ausgeführt.)er durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen dieser ösung in Eiswasser fein vertheilte Ester schmilzt beim Kochen mit ler so erhaltenen verdünnten Schwefelsäure zunächst zu einem dicken)el, das unter andauernder Kohlensäureentwickelung innerhalb etwa iner Stunde in Lösung geht. Diese Lösung giebt nach dem Sättigen nit Ammonsulfat bei wiederholtem Ausschütteln mit Aether oder Choro-orm an dieses einen Körper ab, der beim Abdestilliren des Lösungs-nittels als dickes Oel hinterbleibt, das im Exsiccator bald strahlig-rystallinisch erstarrt. Bei der Destillation im Vacuum, die zweck-nässig in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wird, geht er nter einem Druck von 20 mm bei 105° über und wird als wasserhelle 'lüssigkeit erhalten, die beim Abkühlen zu einer fast farblosen Krystall-nasse vom Schmp. 55° erstarrt.

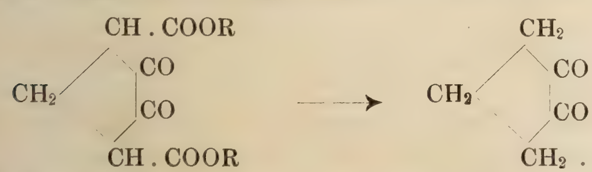
Die Analyse des so erhaltenen Productes ergab auf die Formel les Diketopentamethylens stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_5H_6O_2$.

Procente:	C 61.22,	H 6.12.
Gef.	»	» 60.87,	» 6.25.

Die Verseifung des 1.2-Diketopentamethylendicarbonsäureesters st demnach analog der von Fittig, Daimler und Keller[2]) be-chriebenen Ueberführung des Ketipinsäureesters in Diacetyl verlaufen.

$COOR . CH_2 . CO . CO . CH_2 . COOR \rightarrow CH_3 . CO . CO . CH_3 .$



In Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform löst sich las Diketon mit grösster Leichtigkeit, in Schwefelkohlenstoff und igroïn ist es schwer löslich. In den physikalischen Eigenschaften st das 1.2-Diketopentamethylen von den 1.2-Diketonen der Fettreihe öllig verschieden. Mit diesen, die sämmtlich intensiv gelb gefärbte, icht erstarrende, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Oele von

[1]) Ann. d. Chem.. **278**, 91. [2]) Ann. d. Chem. **249**, 201.

stechendem Geruch sind, hat es fast nur die ausserordentliche Leichtlöslichkeit in Wasser gemein und verhält sich zu ihnen seinen physikalischen Eigenschaften nach etwa wie das *p*-Diketohexamethylen zu seinem Isomeren in der Fettreihe, dem Acetonylaceton.

Das chemische Verhalten des 1.2-Diketopentamethylens entspricht dagegen ganz demjenigen der 1.2-Diketone der Fettreihe. Wie diese ist es gegen Säuren überaus beständig, wird aber durch Alkalien momentan unter starker Braunfärbung verändert, die wohl auf Bildung eines chinogenartigen Körpers beruht. Diese Einwirkung und die eventuelle Bildung eines Chinons soll noch genauer studirt werden.

Mit Hydroxylamin liefert das Diketopentamethylen ein Dioxim, das in farblosen Krystallen erhalten wird. Es ist schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und wird am besten aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Aus seiner Lösung in Alkali wird es durch Essigsäure wieder gefällt. Es schmilzt bei etwa 210° nach vorheriger Dunkelfärbung unter völliger Zersetzung.

Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht das Osazon als anfangs gelber, dann dunkelvioletter Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in permanganatähnlichen, zu einem bräunlichen Pulver zerreibbaren Krystallen vom Schmp. 146° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_4$.

Procente: N 20.14.

Gef. » » 19.85.

Durch Einwirkung von Anilin auf das Diketon in wässrig-alkoholischer, essigsaurer Lösung wurde ein bei 111° schmelzendes Product erhalten, das sich bei der Stickstoffbestimmung als Monoanil erwies.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO$.

Procente: N 8.09.

Gef. » » 7.94.

Brom wirkt auf eine siedende Lösung des Diketons in Schwefelkohlenstoff heftig ein und führt zu einem aus Petroleumäther in schönen Krystallnadeln erhältlichen Körper vom Schmp. 155°, der den für Tribromdiketopentamethylen berechneten Bromgehalt zeigt.

Analyse: Ber. für $C_5H_3O_2Br_3$.

Procente: Br 71.64.

Gef. » » 71.42.

Auch die Bildung eines Chinoxalins mit *o*-Toluylendiamin wurde constatirt. Mit dem weiteren Studium des 1.2-Diketopentamethylens und seiner Derivate bin ich beschäftigt.

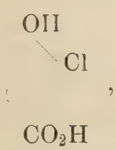
Bei Gelegenheit dieser Mittheilung möchte ich bemerken, dass ich die früher von mir beim Adipinsäureester ausgeführte Ring-

schliessung zum β-Ketopentamethylencarbonsäureester[1]) auf die nach Semmler aus Pulegon darstellbare β-Methyladipinsäure übertragen habe und so zum Methyl-β-Ketopentamethylencarbonsäureester gelangt bin. Durch Einführung der *i*-Butylgruppe in diesen und Abspaltung der Carbäthoxylgruppe hoffe ich zu einem Isomeren des Menthons mit 5-gliedrigem Kohlenstoffring zu gelangen, an dem sich die von Tiemann beim Uebergang von *i*-Pulegon in Pulegon vermuthete Ringerweiterung[2]) vielleicht experimentell prüfen lässt.

260. K. Auwers: Notiz über einige Derivate der *p*-Oxybenzoësäure und Anissäure.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries).

Die Angaben in der Litteratur über die Eigenschaften der *m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure,



widersprechen sich; über die entsprechende jodirte Säure liegt nur eine ältere Arbeit vor. Da ich für kryoskopische Zwecke Ester der vollkommen reinen Säuren und verwandter Substanzen bedurfte, habe ich diese beiden Verbindungen, sowie einige Abkömmlinge der Anissäure, von Neuem dargestellt und theile im Folgenden kurz die hierbei gemachten Beobachtungen mit.

m-Chlor-*p*-oxybenzoësäure.

Eine gechlorte *p*-Oxybenzoësäure ist zuerst von Peltzer[3]) durch Einwirkung von Chlorgas auf das trockene Silbersalz der *p*-Oxybenzoësäure dargestellt worden. Den Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten und sublimirten Säure giebt er zu 187.5—188° an.

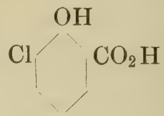
Später erhielt Lössner[4]) aus *p*-Oxybenzoësäure und Antimonpentachlorid eine Chloroxybenzoësäure, die in allen Eigenschaften mit der Peltzer'schen Säure übereinstimmte, aber bei 169—170° schmolz.

---

[1]) Diese Ber. **26**, 102. [2]) Diese Ber. **30**, 32.

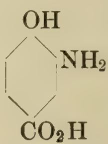
[3]) Ann. d. Chem. **146**, 286. [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **13**, 432.

Hasse[1]) endlich gewann aus *o*-Chlorphenol, Tetrachlorkohlenstoff und Alkali eine Säure, die ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise nach *o*-Chlorsalicylsäure,



oder *m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure sein konnte. Da die Säure durch Eisenchlorid nicht violet, sondern gelb bis braun gefärbt wurde, entschied sich Hasse für die letztere Auffassung. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 164—165°.

Als Ausgangsmaterial für eine neue Synthese der *m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure diente die kürzlich von Röhrig und mir[2]) beschriebene *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäure,



deren Amidogruppe nach dem Sandmeyer'schen Verfahren durch Chlor ersetzt wurde. Das Reactionsproduct schied sich als schweres, weisses Pulver aus, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder durch Sublimation leicht gereinigt werden konnte. Die so erhaltene Säure zeigte alle von den früheren Forschern angegebenen Eigenschaften; ihr Schmelzpunkt lag constant bei 165—166°.

Nach den nahe übereinstimmenden Beobachtungen von Lössner, Hasse und mir liegt somit der Schmelzpunkt der *m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure jedenfalls zwischen 165° und 170°; ob Peltzer eine isomere Säure unter Händen hatte, oder, was wahrscheinlicher ist, seine Schmelzpunktsangabe auf einem Irrthum beruht, bleibt dahingestellt.

Der Methylester der Säure wurde in üblicher Weise durch Digestion mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn gereinigt. Er schmilzt bei 106—107°, bildet derbe, flache Nadeln und ist mit Ausnahme von Ligroïn und Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_7ClO_3$.

Procente: Cl 19.03.

Gef. » » 18.51.

---

[1]) Diese Berichte **10**, 2192. [2]) Diese Berichte **30**, 988.

m-Jod-*p*-oxybenzoësäure.

m-Jod-*p*-oxybenzoësäure ist von Peltzer[1]) durch Kochen von *p*-Oxybenzoësäure mit Jod und Jodsäure dargestellt worden. Nach seinen Angaben soll die Säure constant bei 160° schmelzen und sich bei 192° unter Entwicklung von Joddämpfen zersetzen. In Beilstein's Handbuch[2]) ist 192° als der Schmelzpunkt der Säure angegeben.

Die Säure liess sich leicht aus der *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäure durch Diazotirung und Digestion mit Jodkalium auf dem Wasserbade darstellen. Nach Beendigung der Stickstoffentwickelung hatte sich ein bedeutender Niederschlag ausgeschieden, der mehrfach aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und etwas schwefliger Säure umkrystallisirt wurde. Die so gereinigte Säure krystallisirte in flachen, glänzenden Nadeln und schmolz scharf und constant bei 173.5—174.5°.

Analyse: Ber. für $C_7H_5JO_3$.

Procente: J 48.10.

Gef. » » 47.72.

In Alkohol und Aether ist die Verbindung leicht löslich, mässig in Eisessig und heissem Wasser, wenig in siedendem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn.

Da der gefundene Schmelzpunkt von Peltzer's Angabe wesentlich abwich, wurde die Säure zum Vergleich genau nach seiner Vorschrift dargestellt. Das so gewonnene Präparat besass jedoch gleichfalls den constanten Schmelzpunkt 173.5—174.5° und war in jeder Beziehung mit der aus *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäure dargestellten Substanz identisch.

Der Methylester, aus der Säure durch Digestion mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirte aus siedendem Ligroïn in glänzenden Nadeln vom Schmp. 155—156°. Den gleichen hohen Schmelzpunkt zeigte ein Präparat, das aus dem Silbersalz der Säure mit Jodmethyl gewonnen worden war.

Analyse: Ber. für $C_8H_7JO_3$.

Procente: J 45.68.

Gef. » » 45.82.

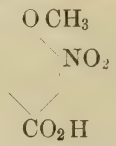
Die durch Verseifung des Esters mit Natronlauge und Ansäuern zurückgewonnene *m*-Jod-*p*-oxybenzoësäure schmolz ohne weitere Reinigung wie zuvor bei 173.5—174.5°.

m-Amidoanissäure.

Eine Amidoanissäure ist zuerst von Zinin[3]) durch Behandlung von Nitroanissäure mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten

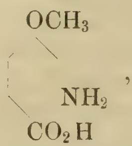
[1]) Ann. d. Chem. **146**, 288. [2]) 3. Aufl. II, 1537.
[3]) Ann. d. Chem. **92**, 327.

und als eine Verbindung vom Schmp. 180° beschrieben worden. Andere Forscher, die später mit dieser Säure gearbeitet haben, erwähnen den Schmelzpunkt nicht; nur Paternò und Oliveri[1]), welche die Säure durch Reduction von Nitroanissäure mit Zinn und Salzsäure darstellten, geben in Uebereinstimmung mit Zinin den Schmelzpunkt zu 180—181° an. Da die Constitution der Nitroanissäure, wie mit Sicherheit festgestellt worden ist, der Formel

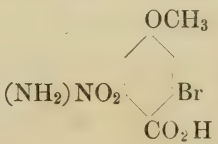


entspricht, so kann auch über die entsprechende Formulirung der daraus gewonnenen Amidoanissäure kein Zweifel bestehen.

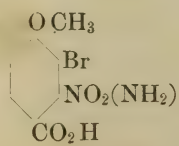
Isomer mit dieser Amidosäure soll eine Amidoanissäure sein, die Balbiano[2]) aus einer Bromamidoanissäure durch Einwirkung von Zink und Salzsäure gewann. Diese Säure schmilzt bedeutend höher, nämlich bei 204—205°; auch sollen ihr Silber- und Platindoppel-Salz im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen der älteren Säure sehr unbeständig sein. Balbiano giebt daher seiner Säure die Formel



und lässt für die von ihm dargestellten Bromnitro- und Bromamido-Anissäuren die Wahl zwischen den Formeln



und



offen.

Nach den bekannten Substitutionsregelmässigkeiten sollte indessen auf dem von Balbiano eingeschlagenen Wege nicht eine Ortho-, sondern eine Meta-Amidoanissäure entstehen, d. h. seine Säure sollte nicht isomer, sondern identisch mit der längst bekannten Amidoanissäure sein. Seine Säure ist daher in Beilstein's Handbuch[3]) mit einem Fragezeichen versehen worden.

Da für kryoskopische Untersuchungen die Lösung dieser Frage erwünscht war, habe ich einige Versuche über Amidoanissäure angestellt.

[1]) Gazz. chim. 12, 93. [2]) Gazz. chim. 14, 247.
[3]) 3. Aufl. II, 1540.

Anissäure wurde durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure in die bekannte, bei 188—189°. — Salkowski[1]) 186° bis 187° — schmelzende *m*-Nitroanissäure übergeführt, diese in ihren Methylester verwandelt — Schmp. 109—110°; H. Goldschmidt und Polonowska[2]) 108° — und der Ester in alkoholisch-wässriger Lösung mit Aluminiumamalgam reducirt. Der so gewonnene *m*-Amidoanissäuremethylester krystallisirt aus heissem Ligroïn in farblosen Nadeln, die bei 85—86° schmelzen, und löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3$.

	Procente:	N	7.73.
Gef.	»	»	8.10.

Cahours[3]) erhielt diese Verbindung durch Reduction des Nitroanissäuremethylesters mit alkoholischem Schwefelammonium; der Schmelzpunkt ist nicht angegeben.

Durch kurze Digestion mit Natronlauge wurde der Ester verseift. Beim Ansäuern mit Essigsäure schied sich die freie *m*-Amidoanissäure in concentrisch verwachsenen Nädelchen aus und schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in genauester Uebereinstimmung mit Balbiano's Beobachtung constant bei 204°. Bemerkt sei noch, dass die Säure auch dann bei etwa 200° schmolz, wenn bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von Anfang an äusserst langsam erhitzt wurde, so dass die ganze Operation etwa eine halbe Stunde dauerte.

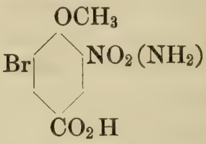
Zum Vergleich wurde nunmehr Nitroanissäure einmal mit Zinn und Salzsäure, ein zweites Mal mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt. Der erstere Versuch verlief sehr glatt; die aus dem entzinnten salzsauren Filtrat durch Natriumacetat ausgefällte rohe Säure schmolz ohne weitere Reinigung bei 201—202°, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 203°. Die Reduction durch Schwefelammonium erfolgte bei weitem schwieriger, und es wurde schliesslich nur eine geringe Menge ziemlich dunkel gefärbter Amidosäure erhalten, deren Schmelzpunkt bei 198° lag. Für eine weitere Reinigung reichte die Menge nicht aus.

Gegen Silbernitrat und Platinchlorid verhielt sich die mit Zinn und Salzsäure dargestellte Säure genau so wie die mit Aluminiumamalgam gewonnene Substanz: beide Präparate lieferten in neutraler Lösung ein weisses Silbersalz, das in der Kälte beständig war, beim Kochen mit Wasser aber allmählich zersetzt wurde. Auch die Platinsalze schieden erst beim Erwärmen Platin ab.

---

[1]) Ann. d. Chem. **163**, 8. [2]) Diese Berichte **20**, 2411.
[3]) Ann. d. Chem. **109**, 26.

Es ergiebt sich somit, dass die älteren Angaben über die Amidoanissäure zum Theil unrichtig sind, dass Balbiano's Säure mit der bekannten Amidoanissäure identisch ist, und dass die reine Säure den von Balbiano angegebenen Schmelzpunkt besitzt. Der Bromnitro- und Bromamidoanissäure Balbiano's kommt demgemäss die Formel



zu.

m-Chloranissäure.

In dem oben beschriebenen Methylester der *m*-Amidoanissäure lässt sich die Amidogruppe nach der Sandmeyer'schen Methode leicht durch Chlor ersetzen. Nach vollendeter Reaction treibt man den entstandenen *m*-Chloranissäuremethylester mit Wasserdämpfen über und krystallisirt ihn einmal aus Ligroïn um. Er scheidet sich in Blättchen und Nadeln aus, schmilzt bei 94.5—95.5° und ist in Alkohol und Ligroïn mässig, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_9ClO_3$.

	Procente:	Cl 17.70.
Gef.	»	» 17.58.

Als Nebenproduct entsteht durch theilweise Verseifung des Esters etwas freie *m*-Chloranissäure, die man dem Rückstand im Kolben durch Aether entziehen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen kann. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 213°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Präparat, das durch Verseifung des reinen Esters dargestellt worden war. Schall und Dralle[1]), welche die Säure durch Oxydation von Chlor-*p*-kresolmethyläther gewannen, geben 214—215° an.

Den Herrn H. Ercklentz, F. Mayer und H. Röhrig, welche die meisten der mitgetheilten Versuche ausgeführt haben, sage ich für ihre Unterstützung meinen besten Dank.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

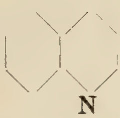
---

[1]) Diese Berichte 17, 2529.

261. Wilhelm Wislicenus: Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Chinaldin.

(Eingegangen am 18. Juni.)

Die ausführliche Mittheilung von A. Reissert[1]) über die Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren aus Oxalester und Nitrotoluolen erinnert mich an einen ähnlichen Versuch, den ich im Jahre 1889 angestellt habe und über den bei dieser Gelegenheit kurz berichtet werden soll. Die bekannte Thatsache, dass die Methylgruppe im Chinaldin durch eine besondere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet ist, hatte die Veranlassung gegeben, die Condensation mit Oxalester durch Natriumäthylat zu versuchen. Zu diesem Zwecke wurde die aus 3.9 g Natrium hergestellte Menge trockenen Natriumäthylates mit Aether und 28 g Oxalester wie sonst[2]) in Lösung gebracht und mit 25 g Chinaldin versetzt. Nach mehrwöchentlichem Stehen war der Kolbeninhalt zu einer dunkelrothen gelatinösen Masse erstarrt, in welcher kugelige gelbe Krystallaggregate eingebettet lagen[3]). Nur aus diesen konnte ein Reactionsproduct in reinem Zustand erhalten werden. Sie wurden durch Abschwemmen mit Aether und Auslesen gesammelt. Die Ausbeute betrug 5.5 g. Im Uebrigen wurden beträchtliche Mengen der unveränderten Ausgangsmaterialien zurückerhalten, sodass die Reaction jedenfalls keine glatte ist. Die gelben Kugeln sind in Alkohol und Wasser mit dunkelgelber Farbe löslich und sind wahrscheinlich das Natriumsalz der

Chinaldinoxalsäure,  $.CH_2.CO.COOH$.

Die letztere fiel bei vorsichtigem Ansäuren der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure als gelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol wurde sie in prächtig rothen Nädelchen, die einen blauen Oberflächenschimmer zeigen, erhalten. Einen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, oberhalb 170° zersetzt sie sich unter Aufblähen und Schwarzfärbung.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

	Procente:	C 66.97, H 4.19, N 6.51.
Gef.	»	» 66.91, » 4.54, » 6.61.

---

[1]) Diese Berichte **30**, 1030.

[2]) Ann. d. Chem. **246**, 315—316.

[3]) Bei einer später wiederholten Darstellung konnten diese kugeligen Krystallagregate nicht wieder erhalten werden, doch würden weitere Versuche wohl die Bedingungen für ihre Entstehung ergeben.

In heissem Wasser ist die Säure nicht sehr leicht löslich und krystallisirt beim Abkühlen in gelben, verfilzten, mikroskopisch kleinen Nädelchen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt, jedoch nicht in sehr intensiver Weise. In Soda und Natronlauge löst sich die Säure mit rothgelber Farbe schon in der Kälte, durch Schwefelsäure wird sie gefällt, im Ueberschuss derselben Säure ist sie jedoch wieder löslich. Beim Kochen der alkalischen Lösung tritt theilweise Spaltung in Chinaldin und Oxalsäure ein.

Schliesslich sei erwähnt, dass auch E. Erlenmeyer jun. [1]) die Reactionsfähigkeit des Chinaldins mit Oxalester beobachtet hat, ohne jedoch nähere Angaben zu machen.

---

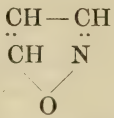
262. L. Claisen: Beitrag zur Kenntniss der Isoxazolone.

[Aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

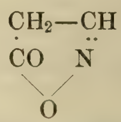
(Eingegangen am 5. Juni.)

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Am Beispiel des Benzoylessigesters wies ich nach[2]), dass die 1.3-Ketonsäureester mit Hydroxylamin zu Körpern zusammentreten, welche zu den Isoxazolen in derselben Beziehung stehen, wie die Pyrazolone zu den Pyrazolen. Um an diese Analogie zu erinnern, habe ich sie Isoxazolone genannt.



Isoxazolkern.

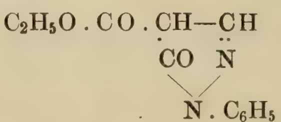


Isoxazolonkern.

Da nun nach einer früheren Mittheilung[3]) Aethoxymethylenmalonsäureester

$$(COOC_2H_5)_2C:CH.OC_2H_5$$

mit Phenylhydrazin ein Pyrazolonderivat, den (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon-(4)-carbonsäureester



giebt, so war zu erwarten, dass man bei der Behandlung desselben

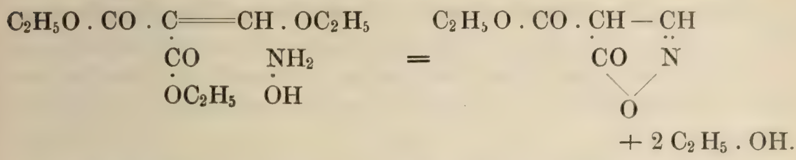
---

[1]) Diese Berichte 22, 1484.

[2]) Diese Berichte 24, 40 und 3912.

[3]) Diese Berichte 28, 35.

Esters mit Hydroxylamin zu einem Isoxazolonderivat, dem Isoxazolon-(β)-carbonsäureester, kommen würde:

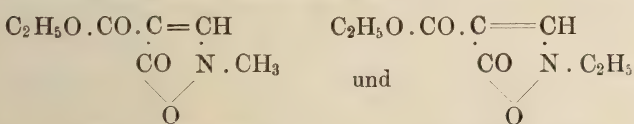


Nach Versuchen, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Haase unternahm, erfolgte die Umsetzung auch in diesem Sinne. Es entsteht eine schön krystallisirende Substanz $C_6H_7NO_4$, welche langsam erhitzt schon zwischen 160 und 165°, rasch erhitzt bedeutend höher (bei ca. 183—185°) unter Zersetzung schmilzt. Sie verhält sich wie eine starke Säure, indem sie selbst von verdünnten Alkaliacetaten mit Leichtigkeit gelöst wird; Mineralsäuren scheiden sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab. Aus diesem Grunde glaubte ich anfangs die isomere Cyanmalonäthylestersäure

$$\begin{array}{l} C_2H_5O \,.\, CO \,.\, CH{-}CN \\ \qquad\qquad\quad\;\; CO \,.\, OH \end{array}$$

vor mir zu haben[1]), was aber die weitere Untersuchung nicht bestätigte. Mit Eisenchlorid giebt der Körper tiefrothe Färbung; Kupferacetat fällt ein voluminöses grünes Kupfersalz, ammoniakalisches Silbernitrat ein weisses, ziemlich luftbeständiges, krystallinisches Silbersalz (Nädelchen und Blättchen).

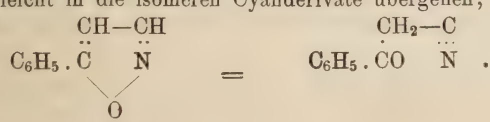
Aus dem Silbersalz erhält man durch Erhitzen mit Methyl- und Aethyl-Jodid die beiden Alkylderivate



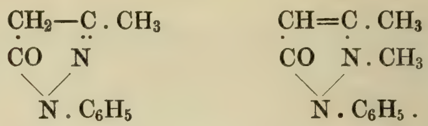
Schmp. 96—97°. Schmp. 46°.

Dieselben sind unlöslich in verdünnten Alkalien und werden von Eisenchlorid nicht gefärbt. Mit Alkalien gekocht zerfallen sie in malonsaures und kohlensaures Salz unter Entbindung von Methyl- bezw. Aethyl-Amin. Daraus geht hervor, dass diese Körper den Alkylrest am Stickstoff enthalten. Gleiches wurde kürzlich von

[1]) Von den Isoxazolen mit unbesetzter γ-Stellung habe ich früher gezeigt, dass sie leicht in die isomeren Cyanderivate übergehen, z. B.:



Uhlenhuth[1]) für die mittels der Silbersalze erzeugten Alkylderivate des Phenyl- und Methyl-Isoxazolons nachgewiesen. Dieser von einer Verschiebung der Doppelbindung begleitete Verlauf der Reaction kann nicht überraschen, da auch das Silbersalz des den Isoxazolonen in so vieler Hinsicht ähnlichen Methylphenylpyrazolons bei der Behandlung mit Methyljodid in ein Derivat des Isopyrazolons, in Antipyrin, übergeht[2]):



Ausführlicheres über die erwähnten Körper ist in einer mit den Aethoxymethylen- und Oxymethylen-Derivaten des Acetessigesters und Malonsäureesters sich beschäftigenden grösseren Abhandlung mitgetheilt, welche ich vor einiger Zeit an die Redaction der Liebig'schen Annalen eingesandt habe. Zu dieser vorläufigen Mittheilung sehe ich mich nur veranlasst durch eine im letzten Heft dieser Berichte enthaltene Veröffentlichung von Ruhemann[3]), worin die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dicarboxyglutaconsäureester besprochen ist. Vermöge der Leichtigkeit, mit welcher er Malonsäureester abspaltet, verhält sich der Dicarboxylglutaconsäureester in vielen Punkten dem Aethoxymethylenmalonsäureester analog:

$(H_5C_2O_2C)_2C : CH . CH(CO_2C_2H_5)_2$ $(H_5C_2O_2C)_2C : CH . OC_2H_5$

Zum Beispiel wird aus beiden bei der Behandiung mit Phenylhydrazin derselbe (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon-(4)-carbonsäureester erhalten, wie dies durch die aufeinanderfolgenden Untersuchungen einerseits von Ruhemann und Morrell[4]) und andererseits von Haase und mir[5]) dargethan wurde. Die irrige Ansicht, welche die erstgegenannten Forscher anfangs hinsichtlich der Constitution dieses Pyrazolonderivats hegten, ist von ihnen später, unter Billigung der von uns vorgetragenen Gegengründe, zurückgezogen worden[6]).

Der Zufall hat es gewollt, dass auch diesmal, während Haase und ich mit den Hydroxylaminderivaten des Aethoxymethylenmalonsäureesters beschäftigt waren, Ruhemann die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Dicarboxyglutaconsäureester studirt hat. Experimentell decken sich unsere Resultate völlig, wie dies auch früher der Fall war; die von Ruhemann beschriebenen Verbindungen — der Körper $C_6H_7NO_4$ und dessen Methylderivat $C_6H_6NO_4(CH_3)$ — sind mit den von uns aus dem Aethoxymethylenmalonsäureester gewonnenen

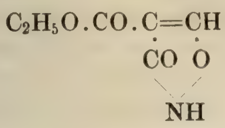
[1]) Ann. d. Chem. **296**, 37, 44, 55. [2]) Ann. d. Chem. **266**, 125 u. 133.

[3]) Diese Berichte **30**, 1083.

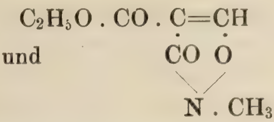
[4]) Journ. Chem. Soc. **61** 793, diese Berichte **27**, 1090 u. 1658.

[5]) Diese Berichte **28**, 35. [6]) Diese Berichte **28**, 987.

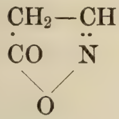
identisch. Aber in der Auffassung weicht der englische Forscher von uns ab, indem er den Körpern die Formeln



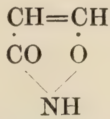
und



giebt, sie also auf einen Kern (»Pyroxolon«) zurückführt, in welchem sich — verglichen mit dem Isoxazolon — Sauerstoff und Stickstoff in vertauschter Stellung befinden:



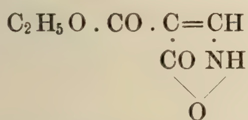
Isoxazolon.



Pyroxolon.

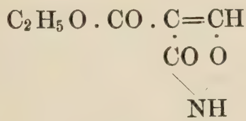
Ruhemann's Beweis hierfür ist der folgende: das aus dem Silbersalz $C_6H_6NO_4Ag$ entstehende Methylderivat, $C_6H_6NO_4(CH_3)$, entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Methylamin; die hierdurch nachgewiesene Gegenwart von $>N.CH_3$ in dem Derivat nöthigt dazu, in der ursprünglichen (methylfreien) Verbindung eine Imidogruppe anzunehmen; für diese können daher nur die beiden folgenden Formeln in Betracht kommen:

I.



Derivat eines Iso-Isoxazolons (entsprechend dem Isopyrazolon).

II.



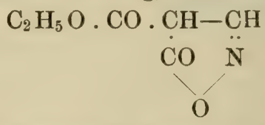
Pyroxolonderivat

Formel I scheint nun Ruhemann keine Erklärung zu bieten für die stark sauren Eigenschaften der Substanz und für die Rothfärbung, die sie mit Eisenchlorid giebt; von Formel II dagegen meint er, »dass sie mit den Eigenschaften des Körpers in bestem Einklang steht«.

Haftet nun dem Rückschluss von der Constitution eines Derivats auf diejenige der Grundverbindung immer eine gewisse Unsicherheit an[1]), so ist dies besonders der Fall, wenn das betreffende Derivat vermittelst eines Silbersalzes erzeugt wurde. So häufig — man denke an Blausäure, Formanilid, Benzamid, an die Pyrazolone, die 1.3-Diketone, von unorganischen Verbindungen an die salpetrige Säure — hat man bei solchen Silbersalzumsetzungen Abkömmlinge erhalten,

[1]) Wenigstens wenn es sich um labile Körper handelt, welche zweierlei Klassen von Derivaten zu bilden vermögen.

welche in ihrer Constitution von der Muttersubstanz abweichen[1]), dass der Rückschluss von der Constitution des Derivats auf die der Ausgangsverbindung in allen derartigen Fällen nur geringe Beweiskraft besitzen kann. Speciell von den Isoxazolonen, welche keine Imidogruppe enthalten, hat Uhlenhuth nachgewiesen, dass sie bei der Umsetzung ihrer Silbersalze mit Alkyljodiden N-alkylirte Abkömmlinge geben; auch hier also ist die Umsetzung von einer Umlagerung begleitet. Gerade mit Rücksicht auf diesen Fall wird Ruhemann es kaum aufrecht erhalten können, für die Verbindung, $C_6H_7NO_4$, die Isoxazolonformel



auszuschliessen, die doch ungleich besser, als seine Pyroxolonformel das Gesammtverhalten der Substanz erklärt. Die Eisenchloridreaction

[1]) Den betreffenden Silbersalzen wird deshalb häufig eine andere Constitution als den übrigen Salzen beigelegt. Ich halte das nicht für wahrscheinlich, glaube vielmehr, dass es sich hier um jene »abnormen Umsetzungen« handelt, bei denen der in das Molekül neu eintretende Rest sich an eine andere Stelle begiebt als an die, welche vorher das Metall einnahm. Denn einerseits kommen solche abnormen Umsetzungen auch bei Alkalisalzen vor und andererseits sind Fälle bekannt, wo dasselbe Salz mit dem einen organischen Haloïd normale und mit dem anderen abnorme Umsetzung zeigt. Natriumphenolat reagirt mit Aethyljodid in normaler, mit Diazobenzolchlorid in abnormer Weise. Natracetessigester giebt mit Benzoylchlorid ausschliesslich C-Benzoylacetessigester, mit Chlorkohlensäureester fast ausschliesslich O-Carboxäthylacetessigester; welche Formel man also auch dem Salz giebt, in einem von den beiden Fällen muss nothwendig ein abnormer Verlauf der Reaction angenommen werden. Ist demnach die Annahme abnormer Umsetzungen überhaupt nicht zu umgehen, so ist es doch einfacher, sich das abweichende Verhalten mancher Silbersalze auf diese Weise zu erklären statt anzunehmen, dass sie anders als die übrigen Salze constituirt wird.

Ueber den Mechanismus dieser abnormen Umsetzungen ist zur Zeit nichts Sicheres bekannt. Michael (Journ. f. prakt. Chem. 37, 473) hat darüber eine beachtenswerthe Hypothese aufgestellt, die aber noch des Beweises ermangelt. Leider fehlt es an einem sicheren Kriterium, die abnormen von den normalen Reactionen zu unterscheiden; die Auffindung eines solchen würde für die Pseudomerielehre von grosser Bedeutung sein. Denn die ganze Verworrenheit auf diesem Gebiet rührt doch nur davon her, dass die betreffenden Grundkörper im Stande sind, zwei Reihen von Derivaten zu bilden, von denen natürlich nur eine in ihrer Constitution dem Grundkörper entsprechen kann. Die Constitution der Derivate ist nun stets leicht und sicher zu bestimmen; hätte man also ein Kennzeichen dafür, welche von diesen Derivaten auf normale Weise (durch einfachen Austausch) und welche auf abnorme Weise entstanden sind, so würde auch die Constitution des Grundkörpers mit Sicherheit gegeben sein.

ist bedingt durch die vorhandene Gruppe . CO . CH . CO . (aus Ruhemann's Formel kann ich keinen Grund für das Eintreten der Eisenchloridfärbung entnehmen). Auch die starke Acidität kann nicht befremden, da schon die einfachen Isoxazolone starke Säuren sind (einzelne von ihnen lassen sich nur mit Mineralsäuren aus der alkalischen Lösung abscheiden); durch den Zutritt der Carboxäthylgruppe in β-Stellung muss — nach bekannten Gesetzmässigkeiten — der saure Charakter natürlich noch beträchtlich gesteigert werden.

---

263. Emil Fischer: Apparat zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen von geschlossenen Glasröhren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium].

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Der Vortheil mechanischer Bewegung bei vielen chemischen Operationen ist so allgemein anerkannt, dass Rührvorrichtungen und Schüttelmaschinen heutzutage zu den unentbehrlichen Hülfsmitteln der Laboratorien zählen. Bei den käuflichen Schüttelapparaten vermisst man indessen die Heizvorrichtung. Man kann zwar bei denselben leicht einen Blechkasten anbringen, welcher durch strömenden Wasserdampf erhitzt wird, so dass die darin befindlichen Gefässe bei 100^0 bewegt werden. Aber zum Erhitzen und gleichzeitigen Bewegen von geschlossenen Gefässen auf beliebige höhere Temperaturen fehlt bisher ein für Laboratorien geeigneter Apparat.

Diesen Mangel habe ich selbst sehr lebhaft bei synthetischen Versuchen in der Harnsäuregruppe empfunden, wo schwerlösliche Körper mit Flüssigkeiten bei höherer Temperatur nur durch andauerndes Schütteln zur Reaction gebracht werden konnten. Ich wurde dadurch veranlasst, ein Heizbad zu construiren, in welchem diese Bewegung stattfinden kann. Dasselbe hat sich bei längerem Gebrauch so gut bewährt, dass ich dasselbe für gleiche Zwecke empfehlen kann.

In der beistehenden Figur I ist *a* ein rechteckiges Kupfergefäss 60 cm lang, 27 cm breit und 43 cm hoch, versehen mit einem Deckel *b*, welcher 2 Tuben zur Aufnahme eines Thermometers und eines Gasregulators trägt. Dasselbe wird zu ungefähr $^3/_4$ mit Oel oder einer anderen passenden Flüssigkeit gefüllt. Es steht auf einem starken eisernen vierfüssigen Gestell *c* und wird von unten geheizt. Bei der Grösse des Apparates ist es leicht, die Temperatur tagelang auf $1-2^0$ constant zu halten. An dem Kupferbade sind aussen beiderseitig 2 Lager *d* angebracht, auf welchen die Bewegungsvorrichtung ruht. Der Verschluss an diesen Lagern ist, wie aus Figur II ersichtlich, so

eingerichtet, dass die Bewegungsvorrichtung sammt den darin befestigten Röhren jederzeit auch während des Erhitzens aus dem Bade herausgehoben werden kann. Die Bewegungsvorrichtung ist im Querschnitt in Figur III so dargestellt, wie sie im Bade ruht. Sie besteht aus einem Bügel, welcher mit 2 Achsen *e* auf den ausserhalb des Bades befindlichen Lagern ruht. Die Stange *f* dient zum festen Verbande des Bügels und zum bequemen Herausnehmen. In dem mittleren Theile des Bügels *g* sind 4 Klemmschrauben (Figur IV) angebracht, in welche je eine Glasröhre, wie sie zum Erhitzen unter Druck dienen, eingelegt und zwischen drei kleinen Korkplatten durch Anziehen der Schrauben befestigt werden kann. *h* ist ein Gegengewicht, welches auf der den Rädern entgegengesetzten Seite des Bügels befestigt ist, um seine Lage während der Bewegung zu sichern. Der Bügel ist durch die knieförmige Transmission *i* mit den Rädern *k* und *l* in Verbindung gesetzt. Werden diese durch einen Motor gedreht, so wird der Bügel mit den darin befestigten Röhren in eine schaukelartige Bewegung gebracht. Um das zu ermöglichen, ist oben am kupfernen Bade ein bogenförmiger Einschnitt *m* beiderseitig angebracht, in welchem die oberen Kanten des Bügels hin und her gehen. Oeffnet man, nachdem der Deckel des grossen Bades entfernt ist, die Verschlüsse der beiden Lager und ebenso die in der Mitte befindliche Verbindung der knieförmigen Transmission *i*, so lässt sich der Bügel sammt den Röhren und dem dauernd befestigten Gegengewicht an der oberen Verbindungsstange aus dem Bade herausheben. Auf diese Weise kann man auch eine Veränderung des Röhreninhaltes jederzeit während der Operation erkennen. Als Motor genügt zum Betriebe des Apparates eine kleine Warmluftmaschine, zu deren Erhitzung eine halbe Bunsenflamme vollauf ausreicht. Hat man langsamer gehende Motoren zur Verfügung, so würde nur ein Rad zur Uebertragung der Bewegung auf den Bügel nöthig sein. Die Schaukelbewegung darf nicht zu rasch gehen — etwa 10 bis 15 Schwingungen in der Minute — und die Röhren sollen nicht mehr als $^3/_4$ gefüllt sein, um ein starkes Hin- und Herfliessen des Inhaltes zu gestatten. Will man den Apparat für weniger als 4 Röhren einrichten, so können selbstverständlich Bügel und Bad schmäler sein; auch die Länge und Höhe lässt sich reduciren, wenn man die Glasröhren verkürzt. Bei den von mir angenommenen Massen ist die übliche Länge und Dicke der Einschmelzröhren maassgebend gewesen. Ist die Gefahr der Explosion ausgeschlossen oder sehr gering, so ist die hier gewählte Befestigung der Glasröhren am bequemsten. Im anderen Falle empfiehlt es sich, die Glasröhren in ein starkes Metallrohr einzulegen, welches durch Aufschrauben einer Kappe verschlossen wird. Dann ist es aber nöthig, die Capillare des Rohrs durch einen aufgesetzten Kork zu schützen uud seine Lage im Metallrohr durch Einfüllen von Baumwolle oder Asbest oder durch andere

Vorrichtungen zu fixiren, damit bei der schaukelnden Bewegung keine Verletzung des Glases eintreten kann.

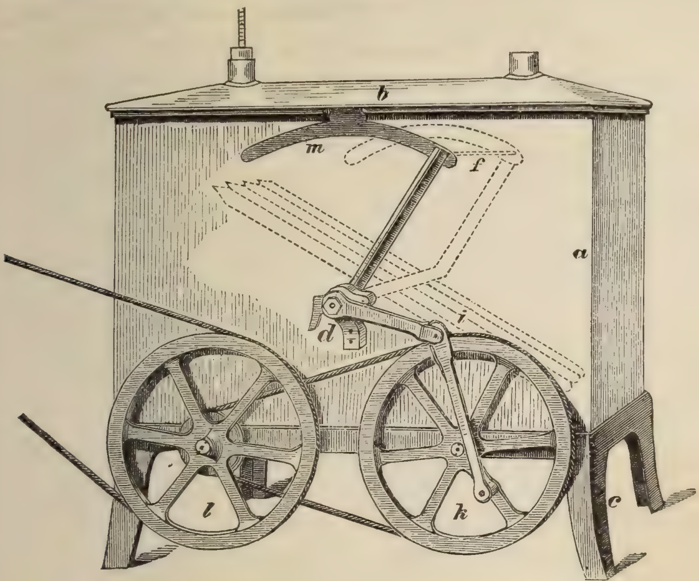


Fig. I.

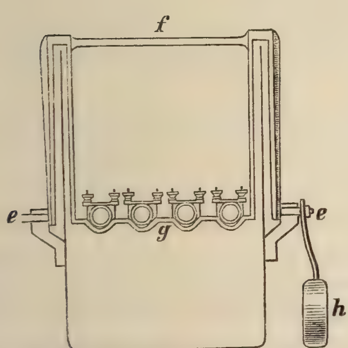


Fig. III.

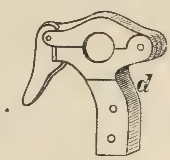


Fig. II.

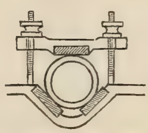


Fig. IV.

Der Apparat geht so ruhig und geräuschlos, dass er in jedem Raume aufgestellt werden kann. Selbstverständlich lässt sich derselbe auch als Luftbad benutzen oder die hier angegebene Bewegungsvorrichtung mit einem der bekannten Luftbäder combiniren. Ich gebe aber den Flüssigkeitsbädern den Vorzug, weil sie eine viel schärfere Einstellung der Temperatur gestatten.

Die Firma Max Kähler & Martini in Berlin wird den Apparat in den Handel bringen.

264. S. Ruhemann und A. S. Hemmy: Zur Kenntniss der Pyrimidine.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Wie vor Kurzem[1]) mitgetheilt wurde, entsteht durch Einwirkung von Benzamidin auf den Dicarboxyglutaconsäureester der Aethylester der Phenylpyrimidoncarbonsäure. Das weitere Studium dieser Reaction hat zu dem Ergebniss geführt, dass die Ausbeute an dem Pyrimidon-Derivate nahezu quantitativ ist, wenn man ähnlich wie bei der Darstellung des Pyroxoloncarbonsäureesters verfährt[2]). Man fügt zu dem in Alkohol aufgeschwämmten Natriumdicarboxyglutaconsäureester (50.5 g) eine alkoholische Lösung salzsauren Benzamidins (25 g) und alsdann in Wasser gelöstes Natriumcarbonat (8.8 g). Nach einstündiger Digestion der Mischung auf dem Wasserbade lässt man erkalten und fällt durch Zusatz von verdünnter Salzsäure den Phenylpyrimidoncarbonsäureester (33 g). Wie früher erwähnt, wird derselbe sehr schwer von Kalilauge in der Kälte aufgenommen, er löst sich jedoch mit grosser Leichtigkeit in concentrirter Salzsäure; das so entstehende salzsaure Salz ist unbeständig und wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt. Gleichwohl bildet es ein Platin-Doppelsalz, welches sich nach mehrstündigem Stehen aus der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure in gelbrothen Prismen abscheidet. Die mit Salzsäure gewaschenen und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrockneten Krystalle haben die Zusammensetzung

$$[C_{13}H_{12}N_2O_3, HCl]_2, PtCl_4.$$

Analyse: Ber. Procente: Pt 21.66.
Gef. » » 21.30, 21.38.

Wasser zersetzt das Doppelsalz, die Krystalle werden weiss, während Platinchlorid in Lösung geht.

Wie der Phenylpyrimidoncarbonsäureäthylester, so besitzt auch die aus demselben unter dem Einflusse alkoholischen Kalis entstehende Säure, neben den basischen, saure Eigenschaften; sie wird von concentrirter Salzsäure mit grosser Leichtigkeit aufgenommen, aus dieser Lösung jedoch durch Wasser wieder gefällt. Diese Eigenschaft lässt sich vortheilhaft zur Krystallisation der in Wasser sehr schwer löslichen Säure benutzen.

Phenyläthoxylpyrimidincarbonsäureäthylester.

Derselbe entsteht, wie bereits erwähnt, durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz des Phenylpyrimidoncarbonsäureesters.

[1]) S. Ruhemann, diese Berichte 30, 821. [2]) ebenda 30, 1083.

Da dieser Ester von wässrigem Ammoniak nur äusserst schwer gelöst wird, ist es für die Darstellung des Silbersalzes zweckmässiger, den Ester in Alkohol zu lösen und mit alkoholischen Lösungen von Ammoniak und Silbernitrat zu versetzen. Durch vierstündiges Erhitzen des bei 100° getrockneten Salzes mit Aethyljodid wurde früher ein Product erhalten, welches die Zusammensetzung $C_{13}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$ besitzt. Dasselbe wurde in Folge seines Verhaltens beim Schmelzen als ein Gemenge der beiden von der Theorie angedeuteten Ester angesprochen. Die Trennung lässt sich ohne Schwierigkeit durch Aether bewerkstelligen, welcher den grössten Theil der Substanz aufnimmt und nur eine kleine Quantität ungelöst zurücklässt.

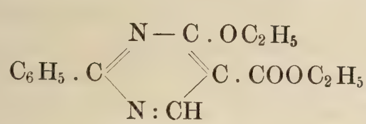
Der in Aether lösliche Antheil krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 58—59° schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$.

	Procente:	C 66.17,	H 5.88.
Gef.	»	» 66.28,	» 5.99.

Die Menge des in Aether unlöslichen Antheiles war so gering, lass sie für eine nähere Untersuchung nicht ausreichte.

Was die Constitution der bei 58—59° schmelzenden Aethylverbindung des Phenylpyrimidoncarbonsäureesters anbetrifft, so deutet bereits der niedrige Schmelzpunkt darauf hin, dass sie durch das Symbol



auszudrücken ist. Beweisend für diese Formel ist das Verhalten des Esters bei der Hydrolyse.

Einwirkung von Salzsäure auf den Ester $C_{13}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$.

Der Ester löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, beim Kochen der Lösung bildet sich eine Säure, welche aus der salzsauren Lösung durch Wasser als krystallinisches Pulver gefällt wird. Wie durch den Zersetzungspunkt (265°), so ist die Verbindung auch durch die Analyse als Phenylpyrimidoncarbonsäure charakterisirt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8N_2O_3$.

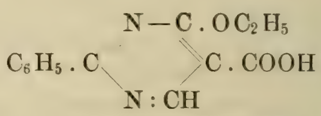
	Procente:	C 61.11,	H 3.70,	N 12.96.
Gef.	»	» 61.15,	» 3.70,	» 12.92.

Einwirkung von Alkali auf den Ester $C_{13}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$.

Während der Ester durch kochende Salzsäure vollständig in die Phenylpyrimidoncarbonsäure übergeführt wird, schreitet die Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Ester nur theilweise bis zur Bildung dieser Säure fort, und es entsteht daneben die Aethoxyphe-

nylpyrimidincarbonsäure. Die Trennung beider Säuren gelingt leicht, wie folgt: Nach vierstündigem Erhitzen des Aethoxyphenylpyrimidincarbonsäureesters mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt; beim Erkalten der Lösung krystallisirt ein Theil des in Wasser ziemlich leicht löslichen Kaliumsalzes der Aethoxyphenylpyrimidincarbonsäure aus, während ein anderer Theil mit dem Kaliumsalze der Phenylpyrimidoncarbonsäure in der Mutterlauge zurückbleibt. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung beider Salze die entsprechenden Säuren; beide sind zwar in Wasser sehr schwer löslich, sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Löslichkeit in Alkohol. Während die Phenylpyrimidoncarbonsäure nur äusserst wenig von kochendem Alkohol aufgenommen wird, löst sich die Aethoxyphenylpyrimidincarbonsäure mit grösster Leichtigkeit darin auf. Aus der concentrirten und durch Thierkohle entfärbten Lösung scheiden sich farblose Nadeln ab, welche bei 193—194^0 schmelzen.

Die Formel



für Aethoxyphenylpyrimidincarbonsäure, welche mit dem Phenylpyrimidincarbonsäureester isomer ist, wurde durch die Analyse und durch das Verhalten der Säure bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_3$.

	Procente:	C 63.93,	H 4.92,	N 11.47.
Gef.	»	» 63.81,	» 4.90,	» 11.42.

Die äthoxylirte Säure des Pyrimidin-Derivates löst sich leicht in Ammoniak; Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes ein weisses, in Wasser kaum lösliches, lichtbeständiges Silbersalz, welches die Zusammensetzung $C_{13}H_{11}AgN_2O_3$ besitzt.

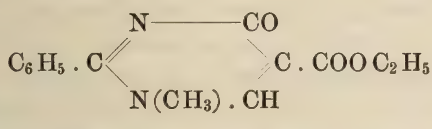
Analyse: Ber.	Procente:	Ag 30.48.
Gef.	»	» 30.25, 30.55.

Wie von Alkalien, so wird die Säure auch von concentrirter Salzsäure aufgenommen; kocht man die salzsaure Lösung einige Zeit, so entsteht die Phenylpyrimidoncarbonsäure, welche als solche durch ihren Zersetzungspunkt (265^0) erkannt wurde.

Aus dem geschilderten Verhalten des Esters $C_{13}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$ geht somit hervor, dass derselbe als eine Aethoxylverbindung anzusprechen ist und dass die Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz des Phenylpyrimidoncarbonsäureesters ähnlich verläuft, wie diejenige des Alkyljodids auf das Silbersalz des Hydroxycaffeïns[1]). Es

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 215, 315.

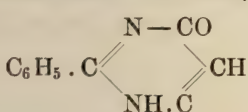
wurde nun versucht, die alkylirten Phenylpyrimidoncarbonsäureester, in welchen das Alkyl mit einem der Stickstoffatome verbunden ist, nach derselben Methode zu gewinnen, welche E. Fischer[1]) mit Erfolg in der Harnsäurereihe angewandt hat. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei einstündiger Digestion des mit der äquivalenten Menge Normal-Natronlauge versetzten Esters mit Methyljodid der grösste Theil des Esters hydrolysirt wird. Aus der mit Alkali neutralisirten Reactionsflüssigkeit wurde durch wiederholte Extraction mit Aether eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche unter Zersetzung bei 165° schmolz. Wahrscheinlich liegt in derselben der Ester:



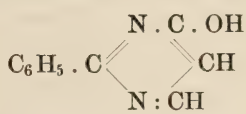
vor; die Ausbeute war jedoch so gering, dass wir uns genöthigt sahen, von einer näheren Untersuchung der Substanz abzustehen.

Phenylpyrimidon.

Die Phenylpyrimidoncarbonsäure verliert bei 265° Kohlensäure unter Bilduug von Phenylpyrimidon. Man erhitzt die Säure zweckmässig im Vacuum und destillirt das Phenylpyrimidon nach erfolgter Kohlensäure-Entwickelung; es siedet bei 260—263° unter einem Drucke von ca. 30 mm und erstarrt alsbald in der Vorlage. Aus kochendem Alkohol, von welchem es schwer aufgenommen wird, krystallisirt das Phenylpyrimidon in glänzenden Nadeln, welche bei 207—208° schmelzen und sich in heissem Wasser reichlich, in Aether schwierig lösen. Die Analyse ergab Werthe, welche der Formel:



oder



entsprechen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O$.

Procente: C 69.76, H 4.65, N 16.28.

Gef. » » 69.71, » 4.67, » 16.14.

Das Phenylpyrimidon löst sich leicht in Ammoniak; auf Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung fällt ein Silbersalz, welches lichtbeständig ist und die Zusammensetzung $C_{10}H_7AgN_2O$ besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 38.70.

Gef. » » 38.50, 38.63.

[1]) E. Fischer, diese Berichte **30**, 552.

Neben den sauren Eigenschaften hat das Phenylpyrimidon auch den Charakter einer Base; es löst sich in Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein in gelbrothen Prismen krystallisirendes Salz von der Formel $[C_{10}H_8N_2O, HCl]_2, PtCl_4$.

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.80.
Gef. » » 25.82.

Cambridge, Gonville und Caius College.

---

265. L. Knorr: Berichtigung.

(Eingegangen am 10. Juni.)

In den kürzlich veröffentlichten Mittheilungen[1]) über die drei Aethanolamine sind auf S. 912, 916, 919 und 921 unrichtige Werthe für die Molekulardispersionen der drei Basen angegeben worden, da leider an Stelle der für $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ gefundenen Zahlen durch ein Versehen die Werthe für $n_F - n_C$ in die Rechnung eingesetzt wurden. Auch sind einige Druckfehler übersehen worden.

Ich stelle deshalb in der folgenden Tabelle die gefundenen Werthe etwas ausführlicher, als früher nochmals zusammen:

	Temperatur t	d_4^t	Brechungsindices[2])			$\mathfrak{R} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$			$\mathfrak{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot$		
			n_{Na}	n_α	n_γ	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma -$
Aethanolamin .	20°	1.0220	1.4539	1.4526	1.4661	0.2649	0.2643	0.2711	16.16	16.12	0.4
Diäthanolamin .	20°	1.0966	1.4776	1.4750	1.4887	0.2570	0.2567	0.2631	27.08	26.95	0.6
Triäthanolamin	20°	1.1242	1.4852	1.4824	1.4969	0.2550	0.2538	0.2610	38.00	37.82	1.0

Es berechnen sich aus den Formeln	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
C_2H_7NO	16.33	16.27	0.42
$C_4H_{11}NO_2$	27.26	27.21	0.725
$C_6H_{15}NO_3$	38.33	38.12	1.02

[1]) Diese Berichte **30**, 909—927.

[2]) n_{Na} wurde mit dem (grossen) Abbé'schen Refractometer, n_α und n_γ wurden mit dem neuen Refractometer von Pulfrich bestimmt.

266. Ida Welt: Ueber das Verhalten von Dihalogeniden gegen alkoholisches Kali.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Nach einer gelegentlichen Beobachtung von F. Krafft (diese Berichte 29, 2239) am Undecylensäurebromid und Hexadecylenbromid scheint die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dihalogenide oft nicht einfach in der bisher angenommenen Weise zu verlaufen, wonach in erster Phase ein einziges homogenes, monosubstituirtes Aethylenderivat entsteht, welches dann im Weiteren glatt in einen Acetylenkörper übergeht. Vielmehr erstreckt sich die Umsetzung schon bei tieferen Temperaturen theilweise sofort bis zu einem Acetylenabkömmling, theilweise aber erhält man daneben ein gegen das obengenannte Reagens im offenen Gefäss auffallend beständiges monosubstituirtes Olefin. Ich habe, um die allgemeinere Gültigkeit dieser Wahrnehmung vor Ausführung specieller Versuche näher zu prüfen, einige Beobachtungen mit Hexylenbromid, Heptylenbromid und Oenanthylidenchlorid ausgeführt, und gefunden, dass die neue Auffassung der so häufig benutzten Reaction in Uebereinstimmung mit den Thatsachen, wie auch mit einzelnen Andeutungen in der Literatur sich befindet.

Monobromhexylen vom Sdp. 138—141^0, aus dem Bibromid des Mannithexylens, wird nach O. Hecht (diese Berichte 11, 1050) selbst durch 12stündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160—170^0 nur unvollständig (zu etwa $^2/_3$) in ein Hexoylen (Sdp. 83—84^0), wahrscheinlich $CH_3 . C \vdots C . C_3H_7$ übergeführt; dasselbe Monobromhexylen erfuhr beim Durchleiten durch eine mit Natronkalk gefüllte und auf etwa 400^0 erhitzte Verbrennungsröhre, noch keine nennenswerthe Veränderung, während noch stärkeres Erhitzen theerige Producte, aber kein Hexylen lieferte. Nach der Bildung dieses Hexoylens, so schwierig dieselbe auch erfolgt, hält Hecht für das Mannithexylen die Formel $CH_3 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . CH_3$ für die wahrscheinlichere.

Meine Versuche ergaben Folgendes. Hexylen vom Sdp. 67—70^0, aus β-Hexyljodid durch Kochen mit alkoholischem Kali gewonnen, wurde unter Abkühlung durch eine Kältemischung in das Bibromid umgewandelt, welches nach wiederholter Rectification unter 12 mm bei 78^0 siedete, und dann ein nahezu farbloses, schweres Oel von eigenthümlichem Geruch bildete. Wenn man dieses Hexylenbibromid mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat in alkoholischer Lösung 12—15 Stunden am Rückflusskühler kocht, oder in einer Druckflasche 5—6 Stunden auf 70^0 erhitzt, dann erhält man stets zwei Producte, die sich durch langsames Abdestilliren des flüchtigeren Theils in einer

Kohlendioxydatmosphäre leicht von einander trennen lassen. Der flüchtigere Theil besteht aus Butylacetylen, $C_4H_9 . C:CH$, das nach mehrmaligem Destilliren vollständig von 70.5—72° übergeht und mit alkoholischem Silbernitrat, wie alle monosubstituirten Acetylene, einen weissen, krystallinischen, getrocknet leicht verpuffenden Niederschlag giebt. Der höher siedende Theil wurde unter vermindertem Druck rectificirt, siedete unter 20 mm bei 46° und war das Hexylenmonobromid. Dieses letztere wurde mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat, das nur theilweise in Alkohol gelöst war, im Einschmelzrohr 14 Stunden auf ca. 110° erhitzt; aus dieser Behandlung resultirte, neben etwas unverändertem Monobromid, ein bei 83° siedender Kohlenwasserstoff, der aber keinen Niederschlag mit alkoholischem Silbernitrat mehr gab, und nach seinen Eigenschaften identisch mit dem bei 83—84° siedenden Methylpropylacetylen $CH_3 . C:C . C_3H_7$ ist.

Um mit Sicherheit die verschiedenen Fragen zu beantworten, die sich auf die Constitution der genannten Körper beziehen, wird die Wiederholung dieser Versuche in grösserem Maassstabe erforderlich sein. Soviel lässt sich indessen bereits jetzt sagen, dass das Hexylen aus β-Hexyljodid, entgegen der bisherigen Ansicht, mindestens theilweise aus Normalhexylen $CH_3 . (CH_2)_3 . CH:CH_2$ besteht, da sein Bromadditionsproduct schon beim mässigen Erwärmen mit alkoholischem Kali theilweise in Butylacetylen $CH_3 . (CH_2)_3 . C:CH$ übergeht. Dieses letztere lagert sich mit Kalihydrat erst bei höherer Temperatur in Methylpropylacetylen $C_3H_7 . C:C . CH_3$ um, welches man nach Obigem auch aus dem gegen Kalihydrat relativ beständigen, auf seine Configuration noch näher zu prüfenden, Monobromhexylen gewinnt: da es aber hier gleichfalls bei höherer Temperatur entsteht, so kann man aus seiner Bildung keinesfalls einen bestimmten Schluss in Bezug auf die Constitution des Mannithexylens ziehen.

Die Darstellung des Normalheptylens in grösseren Mengen ist mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die in den Compendien gemachten Angaben vermuthen lassen. Nach meinen Beobachtungen scheint selbst die Einwirkung von alkoholischem oder weingeistigem Kali auf Alkylhalogenide zu versagen, obwohl dieser Process glatt verlaufen sollte im Sinne der Gleichung: $C_7H_{15}Br + KOH = C_7H_{14} + BrK + H_2O$. Als 30 g *n*-Heptylbromid aus Normalheptylalkohol mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat in alkoholischer Lösung 25 Stunden am Rückflusskühler gekocht worden waren, resultirten nur wenige Tropfen eines unter 100° siedenden Kohlenwasserstoffs und Aethylheptyläther vom Sdp. 166° war das Hauptproduct der Reaction, die sich somit hauptsächlich nach der Gleichung: $C_7H_{15}Br + C_2H_5OH + KOH = C_7H_{15} . O . C_2H_5 + KBr + HOH$ vollzogen hatte. Nicht sehr verschieden war das Ergebniss mit Normalheptyljodid, das nach anhaltendem Kochen sowohl mit alkoholischem, wie

mit weingeistigem Kali nur sehr wenig Heptylen, dagegen vorwiegend Aethylheptyläther und ein höher siedendes Oel, den Eigenschaften nach Diheptyläther, liefert. Die allgemein als typisch für Olefingewinnung angesprochene Reaction eignet sich somit oft weit eher für die Darstellung von complicirten Aetherarten. Nachdem mit Suchen nach einer brauchbaren Methode zur Heptylendarstellung einige Zeit verloren gegangen war, versuchte ich schliesslich das von F. Krafft für die Gewinnung höherer Aethylenhomologen ausgearbeitete Verfahren (diese Berichte **16**, 3018), das auf der Spaltung von Palmitinsäurealkylestern beruht. Dabei ergab sich, dass dieser Weg den Vorzug vor allen übrigen verdient, auch wenn es sich um die Bereitung von Olefinen mittlerer Molekulargrösse handelt, vorausgesetzt, dass man über den betreffenden Alkohol verfügt.

Zur Heptylendarstellung bereitet man sich zunächst Palmitinsäureheptylester durch zweistündiges Erwärmen von 55 Th. Palmitylchlorid mit 20 Th. Normalheptylalkohol auf zuletzt 130°. Das krystallinische Product wird zur Reinigung mit Weingeist erwärmt, sodann über Wasser umgeschmolzen und im luftverdünnten Raume scharf getrocknet. Erhitzt man die Substanz in einem mit Wasserkühler verbundenen Destillirkolben in einer Kohlendioxydatmosphäre, bis das eingetauchte Thermometer dauernd 350° zeigt, so erfolgt glatte Spaltung des Esters in Palmitinsäure und langsam abdestillirendes Heptylen: $C_{16}H_{31}O . O . C_7H_{15} = C_{16}H_{31}O . OH + C_7H_{14}$. Nach etwa sechs Stunden ist die Reaction vollendet, und erhält man durch scharfe Rectification der leicht beweglichen Flüssigkeit, die sich in der gut gekühlten Vorlage angesammelt hat, reichlich 15 Th. reines Heptylen vom Sdp. 95°, also ca. 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Heptylen vereinigt sich mit Brom bei sehr guter Kühlung ziemlich glatt zu Heptylenbibromid, das unter 15 mm bei 105—107° überging. Als das letztere längere Zeit mit dem gleichen Gewicht in Alkohol nicht vollständig gelösten Kalihydrats auf 70° erhitzt worden war, resultirte Heptyliden $C_5H_{15} . C \vdots CH$ vom Sdp. 100—101°, während auch hier eine beiläufig ungefähr äquivalente Menge unangegriffenen Monobromheptylens übrig blieb, das unter 95 mm bei 99—101° überging und auch bei erhöhter Temperatur von alkoholischem Kali nur sehr langsam angegriffen wurde. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie beim Hexylen. Bei einer weiteren Untersuchung wird übrigens die Natur der Bibromide, sowie deren Abhängigkeit von den Bedingungen der Darstellung, namentlich mit in Betracht zu ziehen sein.

Aus Oenanthol stellte Limpricht Oenanthylidenchlorid $C_7H_{14}Cl_2$ dar und erhielt daraus mit weingeistiger Kalilösung einen bei etwa 100° siedenden Kohlenwasserstoff und Chlorönanthylen $C_7H_{13}Cl$; Bruylants zeigte beim Studium der entsprechenden bromhaltigen Derivate, dass man aus Oenanthylidenbromid ein Gemisch von Mono-

bromönanthylen mit einem Kohlenwasserstoff bekommt, und dass der letztere ein wahres Acetylen $C_5H_{11}.C:CH$ ist (diese Berichte 8, 409). Ich habe die zuerst angeführten Versuche mit aller Sorgfalt wiederholt und dabei gefunden, dass die Reaction im Sinne der vorliegenden Angaben sehr leicht verläuft, aber stets bei einer gewissen Grenze stehen bleibt. Oenanthol wurde zu Fünffachchlorphosphor unter Kühlung durch Kältemischung langsam zugefügt, zuletzt bis auf 150° erwärmt und das Oenanthylidenchlorid schliesslich im luftverdünnten Raume rectificirt, wodurch man ein önantholartig riechendes Oel vom Sdp. 82—84° unter 30 mm erhält. Gefunden 41.66 pCt. Chlor, berechnet 41.94 Chlor. Dabei wurde stets nur etwa die Hälfte des Oenanthols in Dichlorid verwandelt, während die andere Hälfte als nicht flüchtiger Rückstand hinterblieb. Anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali verwandelt das Oenanthylidenchlorid in Oenanthyliden, Sdp. 99—101°, das sich durch seine Eigenschaften als *n*-Amylacetylen $C_5H_{15}.C:CH$, identisch mit dem Heptyliden aus Heptylen erwies. Daneben hinterblieb aber stets Chlorönanthylen vom Sdp. 148°, der Analyse zufolge $C_7H_{13}Cl$; dieses hatte seinen Siedepunkt auch nach achtstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr mit überschüssigem alkoholischen Kali auf 100° kaum verändert, sodass man wohl annehmen muss, es sei vermöge seiner Configuration für eine leichte Acetylenbildung ungeeignet. Ueber diese Frage müssen weitere Versuche entscheiden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

267. Theod. Salzer: Einige Salze der Phtalsäuren und meine Krystallwasser-Theorie.

(Eingegangen am 15. Juni.)

1. Natriumsalze der *o*-Phtalsäure.

Nach den Angaben von J. Wislicenus[1]) sollte das neutrale vacuumtrockne Salz wasserfrei sein, das saure Salz aber leicht verwittern und 2 Mol. Wasser binden, so dass hier eine auffallende Ausnahme von meiner Regel IV vorgelegen hätte.

Während Wislicenus die betreffenden Salze durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Natriummalonester gewonnen hatte, stellte ich dieselben aus reiner käuflicher Säure dar:

---

[1]) Ann. d. Chem. 242, 89.

a) **Saures *o*-phtalsaures Natrium**, $NaC_8H_5O_4$,
wurde in 3 Versuchen in glänzenden Prismen erhalten, welche auf 200° erhitzt werden konnten, ohne Wasser oder Säure zu verlieren.

b) **Neutrales phtalsaures Natrium**;
die Lösung gab im Exsiccator haarfeine Nädelchen, welche an feuchter Luft zerfliesslich, an trockner Luft unveränderlich sind und dann 2 oder 3 Mol. Wasser enthalten, von welchen ein Theil beim Erwärmen auf 100° noch zurückgehalten wird. Aus der sehr concentrirten wässrigen Lösung des Salzes wurden durch Weingeist wieder ähnliche Nädelchen ausgeschieden, während Wislicenus das Salz auf diese Weise »in schimmernden Blättchen« erhielt. Laut gütiger Privatmittheilung von Hrn. Prof. Wislicenus hat derselbe leider keinen Vorrath von den damals dargestellten Salzen mehr, so dass es zunächst dahingestellt bleiben muss, ob diese Widersprüche durch das wiederholt behauptete und bestrittene Bestehen von zwei verschiedenen *o*-Phtalsäuren $\left(\begin{array}{l} .\,C\,.\,COOH \\ \quad \ddot{} \\ .\,C\,.\,COOH \end{array} \text{und} \begin{array}{l} :C\,.\,COOH \\ \quad \dot{} \\ :C\,.\,COOH \end{array}\right)$ oder in anderer Weise zu erklären sind.

2. Calciumsalze der *o*-Phtalsäure.

a) α. **Saures *o*-phtalsaures Calcium**, $Ca(C_8H_5O_4)_2$.

Aus der etwas erwärmten Lösung von 1 Mol. Säure in 1 Mol. *n*-Ammoniak schieden sich (zweimal) nach Zusatz von 1 Mol. *n*-Chlorcalciumlösung octaëdrische Krystalle aus, welche bis 120° erhitzt keinen Gewichtsverlust erleiden, aber schon bei 140° ein Sublimat von Anhydrid geben. Die letztere Erscheinung zeigte meine Phtalsäure unter gleichen Umständen erst bei 168°, das saure Natriumsalz aber bei 200° noch nicht; hierin dürfte ein Beweis dafür zu finden sein, dass diese beiden Salze verschiedenartig constituirt sind, d. h. dass das Calcium zweiwerthig, das Natrium nur einwerthig auftritt.

a) β. **Wasserhaltendes saures *o*-phtalsaures Calcium**,
$Ca(C_8H_5O_4)_2 + 5\,H_2O$.

Bei einer dritten ähnlichen Darstellungsweise erhielt ich dagegen strahlig gruppirte Nadeln, welche dann auch immer bei Umkrystallisations-Versuchen gebildet wurden und das Salz in der von mir erwarteten wasserreichen Form darstellen, denn ich habe wiederholt darauf hingewiesen, dass die sauren Calciumsalze von Orthodicarbonsäuren häufig eine Ausnahme von meiner Regel IV machen. Das Salz ist in etwa 40 Theilen kaltem, viel leichter in kochendem Wasser löslich, giebt auf 80—120° erwärmt 5 Mol. Wasser und bei 140° Säure ab. Die Bedingungen, unter welchen das eine oder andere Salz entsteht, scheinen von der Temperatur unabhängig zu sein und bedürfen der weiteren Aufklärung, besonders da auch die Natriumsalze Verschiedenheiten zeigen.

Analyse: Ber. für $Ca(C_8H_5O_4)_2 + 5 H_2O$.

Procente: H_2O 19.1.

Gef. » » 19.3.

b) Neutrales *o*-phtalsaures Calcium, $CaC_8H_4O_4 + H_2O$.

Die Hermann'sche Formel bestätigend, bemerke ich nur, dass das entwässerte Salz aus der Luft das 1 Mol. Wasser alsbald wieder aufnimmt; das Salz ist in etwa 250 Th. Wasser löslich.

3. Isophtalsaures Calcium, $CaC_8H_4O_4 + 3 H_2O$.

Fittig und Velguth[1]) hatten ein Salz analysirt, welches sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade ausgeschieden hatte und die Formel, $CaA + 2^1/_2 H_2O$, erhielt. Durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer mässig verdünnten Auflösung von neutralem isophtalsauren Ammon scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur rhombische Prismen aus, welche etwa die 70-fache Menge Wasser zur Lösung bedürfen. Dieses Salz giebt, bei 70° beginnend, bis 130° zwei Mol. Wasser ab, welche es beim Liegen an der Luft alsbald wieder aufnimmt; wird es jedoch bis 170° erwärmt, so verliert es 3 Mol. Wasser nimmt aber dann aus der Luft auch wieder nur 2 Mol. auf. Ganz ähnlich verhält sich ein Salz, welches durch Eindampfen der wässrigen Lösung bei etwa 50° bis zur beginnenden Krystallisation erhalten wird.

Isophtalsaures Calcium	Gew.-Verl. bei 130° Ber. f. $2 H_2O$:	Proc. 13.9.
$CaC_8H_4O_4 + 3 H_2O$	Gef. »	14.1; 13.9.
	Gew.-Verl. bei 170° Ber. f. $3 H_2O$:	Proc. 20.9.
	Gef. »	21.2; 20.9; 20.5.

4. Terephtalsaures Calcium, $CaC_8H_4O_4 + 3 H_2O$.

In ähnlicher Weise wie die vorerwähnten neutralen Calciumsalze habe ich auch dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt; es enthielt, wie schon Beilstein angegeben, 3 Mol. Wasser; das entwässerte Salz ist nicht hygroskopisch. Hierzu sei bemerkt, dass meine Regel VI für die terephtalsauren Salze keinen wesentlich höheren Wassergehalt verlangt, als für die isophtalsauren Salze, denn selbst wenn man den Benzolring als regelmässiges Sechseck auffasst, würden sich die geradlinigen Entfernungen des ersten Kohlenstoffatoms von dem *o*-, *m*- und *p*-Kohlenstoffatom verhalten wie 1 : 1.73 : 2.

Worms, 13. Juni 1897.

[1]) Ann. d. Chem. **148**, 11.

268. C. Paal und C. Demeler: Ueber αα'-Diphenyl-Pyridin und -Piperidin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

In der ersten Mittheilung des Einen von uns wurde gezeigt[1]), dass das von C. Paal u. C. Strasser[2]) aus Diphenacylmalon- und -essigsäure durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und nachfolgende Kohlensäureabspaltung dargestellte αα'-Diphenylpyridin mit der später von M. Scholtz[3]) aus dem Oxim des Cinnamylenacetophenons erhaltenen Base identisch sei. Die Identität ergab sich aus der vollkommenen Uebereinstimmung der Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften der nach beiden Methoden dargestellten Basen, ihrer Gold- und Platin-Doppelsalze und des Pikrates. Wenn auch schon auf Grund der drei Bildungsweisen nach den Methoden von Paal u. Strasser (l. c.), Doebner u. Kuntze[4]) und M. Scholtz (l. c.) über die Constitution der Base kaum ein Zweifel herrschen konnte, so schien es uns doch wünschenswerth, die Structur des Diphenylpyridins durch Ueberführung in ein bekanntes Pyridinderivat mit vollständiger Sicherheit festzustellen. Die schon von Paal u. Strasser bei der Diphenylpyridincarbonsäure, von M. Scholtz beim Diphenylpyridin versuchte Oxydation mittels Chromsäure scheiterte an der grossen Beständigkeit der genannten Verbindungen. Kaliumpermanganat bewirkt dagegen nach den Angaben von Scholtz (l. c.) einen zu weit gehenden Zerfall des Diphenylpyridins. Da erfahrungsgemäss aromatische Amine durch Oxydationsmittel viel leichter angegriffen werden, als die ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe, so versuchten wir das Diphenylpyridin in eine Diamidoverbindung überzuführen. Bei der schwierigen Nitrirbarkeit des Pyridinringes war schon a priori zu erwarten, dass im Falle des Gelingens der Nitrirung die Nitrogruppen in einen oder beide Phenylreste eintreten würden. Diese Annahme fanden wir auch bestätigt. Durch Einwirkung conc. Salpetersäure auf die Base entstanden zwei isomere Dinitroverbindungen, von denen die in grösserer Menge entstehende, höher schmelzende näher untersucht wurde. Es gelang leicht, diese Substanz durch Reduction in Diamido-αα'-diphenylpyridin überzuführen, das bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali ziemlich glatt Dipicolinsäure (αα'-Pyridindicarbonsäure) lieferte. Damit ist die Constitution des nach verschiedenen synthe-

[1]) Diese Berichte **29**, 798. [2]) Diese Berichte **20**, 2756.

[3]) Diese Berichte **28**, 1726.

[4]) Ann. d. Chem. **249**, 121, **252**, 349.

tischen Methoden darstellbaren $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridins mit vollkommener Sicherheit festgestellt.

In der Eingangs erwähnten ersten Mittheilung des Einen von uns wurde auch angegeben, dass das bisher nur in flüssiger Form bekannte $\alpha\alpha'$-Diphenylpiperidin nun auch krystallisirt erhalten wurde. Einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Dr. Scholtz zu Folge hat er dasselbe krystallisirte Diphenylpiperidin durch Reduction des aus Cinnamylenacetophenonoxim dargestellten Diphenylpyridins erhalten.

Da nach unseren Versuchen die Ausbeute an krystallisirter Base mit zunehmender Reinheit des Ausgangsmaterials steigt und ferner aus dem Chlorhydrat des flüssigen Diphenylpiperidins nach erfolgtem Umkrystallisiren ebenfalls leicht die feste Piperidinbase erhalten werden kann, so ist die Ursache des Flüssigbleibens mancher nicht weiter gereinigter Präparate auf die Beimischung geringer Verunreinigungen zurückzuführen.

Nitrirung des Diphenylpyridins.

Die Nitrirung der Base vollzieht sich ziemlich schwierig und nimmt längere Zeit in Anspruch. Wir versuchten anfänglich durch Eintragen von fein gepulvertem Salpeter in die concentrirte schwefelsaure Lösung der Base zu einer Nitroverbindung zu gelangen. Dabei wurde jedoch stets, selbst wenn längere Zeit erwärmt wurde, ein schwer trennbares Gemisch von unveränderter und nitrirter Base erhalten. Besseren Erfolg hatten wir, als das Pyridinderivat mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt wurde. Beim Eingiessen in Wasser schieden sich amorphe, gelbe Flocken ab, die keine unveränderte Base mehr enthielten. Die Fällung (Schmp. 150—220°) erwies sich als ein Gemisch zweier Nitroverbindungen, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit durch wiederholte Krystallisation aus Essigsäure und Behandlung mit Alkohol-Aether in reiner Form gewonnen werden konnten. Die Verbindungen sind isomer und besitzen die Zusammensetzung eines Dinitrodiphenylpyridins. Da die Stellung der eingetretenen Nitrogruppen unbekannt ist, so bezeichnen wir behufs Unterscheidung das in grösserer Ausbeute entstehende, höher schmelzende Isomere als α-, das andere als β-Verbindung. Erstere wurde durch Reduction in das entsprechende Diamidodiphenylpyridin verwandelt und dieses mit Kaliumpermanganat zu Dipicolinsäure oxydirt. Aus dem leichten Uebergang der Diamidobase in die Pyridindicarbonsäure, ohne dass hierbei als Zwischenproduct eine monophenylirte Pyridincarbonsäure auftritt, lässt sich der Schluss ziehen, dass in der Base die beiden Amingruppen und dementprechend auch die Nitroreste auf beide Phenylkerne vertheilt sind.

α-Dinitrodiphenylpyridin, $NO_2 . C_6H_4 . C_5H_3 . C_6H_4 . NO_2$.
N

Nach Behandlung des Gemisches der beiden Nitrokörper mit wenig warmem Alkohol und Aether hinterbleibt ein schwer löslicher Rückstand, welcher fast ausschliesslich aus der α-Verbindung besteht, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigsäure gereinigt und so in Form eines hellgelben, aus feinen Nädelchen bestehenden Pulvers erhalten wird, welches nicht ganz scharf bei 210—220° schmilzt.

Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders in der Kälte schwer löslich und besitzt kaum mehr basische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N_3O_4$.

Procente: N 13.08.
Gef. » » 13.21.

β-Dinitrodiphenylpyridin, $NO_2 . C_6H_4 . C_5H_3 . C_6H_4 . NO_2$,
N

geht, wie erwähnt, beim Digeriren des Gemisches der beiden Isomeren in die alkoholisch-ätherische Lösung über. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine dunkelgelbe, krystallinische Masse, welche neben der β-Verbindung auch noch etwas von dem schwer löslichen Isomeren enthält. Kocht man den Rückstand mit wenig verdünntem Alkohol aus, so geht fast nur die β-Verbindung in Lösung und wird nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren in gelben, bei 110—111° schmelzenden, aus kurzen Nadeln zusammengesetzten Körnern oder Wärzchen erhalten, die sich leicht in Eisessig, Benzol und Alkohol lösen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N_3O_4$.

Procente: N 13.09.
Gef. » » 13.08.

α-Diamidodiphenylpyridin, $NH_2 . C_6H_4 . C_5H_3 . C_6H_4 . NH_2$,
N

entsteht durch Reduction des in siedendem Alkohol suspendirten α-Dinitrokörpers mittels Zinn und Salzsäure. Die fast farblose Lösung wurde mit Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit und eingeengt.

Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat (s. u.) der neuen Base aus. Sie wird durch Natronlauge aus der wässrigen Lösung des Salzes ölig ausgeschieden und mit Aether extrahirt. Nach dem

Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Die festgewordene Substanz wurde in wenig heissem Wasser gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt und diese durch Zusatz einiger Tropfen Aether wieder beseitigt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Base in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 75—76° aus, die sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren lösen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}N_3$.

Procente: N 16.09.

Gef. » » 15.86.

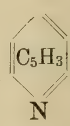
Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}N_3 . 3HCl$, wurde, wie schon erwähnt, durch Reduction der Dinitroverbindung und auch aus der freien Base mittels alkoholischer Salzsäure dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser, von dem es reichlich gelöst wird, in weissen, aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzten, kugeligen Gebilden, die sich sehr schwer in heissem absolutem Alkohol lösen und dadurch leicht von färbenden Verunreinigungen befreit werden können. Das reine, in fester Form ganz weisse Salz schmilzt unter Zersetzung bei 300° und löst sich in Wasser mit gelber Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}N_3 . 3HCl$.

Procente: N 11.33, HCl 29.55,

Gef. » » 10.96, » 29.42,

Das Diamidodiphenylpyridin bildet ein unbeständiges Platindoppelsalz, welches auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates in gelben Flocken ausfällt. Der Niederschlag erwies sich als sehr schwer löslich in Alkohol. Beim Versuche, ihn aus diesem Lösungsmittel umzukrystallisiren, trat vollständige Zersetzung ein. Auch wenn das Doppelsalz ohne Anwendung von Wärme auf porösem Thon zu trocknen versucht wird, verharzt es in kurzer Zeit. Als noch leichter zersetzlich erwies sich das Golddoppelsalz, das sich beim Vermischen der Componenten in wässriger Lösung in käsigen, gelben Flocken ausscheidet, die sich rasch unter Verharzung dunkel färben.

Dipicolinsäure, HO_2C .  . CO_2H.

Zur Oxydation wurde entweder die freie Diamidobase oder ihr Chlorhydrat in mit Kalilauge versetztem, heissem Wasser durch Schütteln fein vertheilt und 2procentige Kaliumpermanganatlösung in kleinen Antheilen eingetragen, bis die Flüssigkeit längere Zeit roth gefärbt bleibt. Nach Zerstörung des unangegriffenen Permanganats mit Alkohol wurde vom Braunstein abfiltrirt, eingeengt, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt und Silbernitrat hinzu-

gegeben. Es fiel ein weisser, schleimiger Niederschlag von dipicolinsaurem Silber aus, welcher nach gutem Auswaschen mit heissem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten, heissen, wässrigen Lösung schied sich bei geeigneter Concentration die freie Dipicolinsäure während des Erkaltens in weissen, krystallinischen Krusten ab. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wurde sie bei langsamer Ausscheidung in weissen Nädelchen erhalten. Die Säure schmolz, den Angaben Ladenburg's[1]) entsprechend, bei 226—227° unter Dunkelfärbung. Die wässrige Lösung gab auf Zusatz von Eisenvitriol die charakteristische, intensiv rothgelbe Farbenreaction.

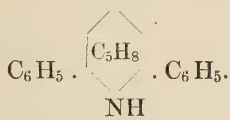
Das Silbersalz, $C_5H_3N(CO_2Ag)_2$, wurde, wie schon erwähnt, in Form eines weissen Niederschlages von schleimiger Beschaffenheit erhalten, der durch Auswaschen mit heissem Wasser gereinigt und bei Lichtabschluss getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_7H_3NO_4Ag_2$.

Procente: Ag 56.69.

Gef. » » 56.11.

Versetzt man die verdünnte, wässrige Lösung der freien Dipicolinsäure mit essigsaurem Kupfer, so fällt nach kurzer Zeit das blaugrüne, mikrokrystallinische, dipicolinsaure Kupfer aus (Ladenburg, loc. cit.).

αα'-Diphenylpiperidin, 

Wird möglichst reines Diphenylpyridin mit metallischem Natrium in Alkohol reducirt, so erstarrt das zuerst ölige Reductionsproduct in kurzer Zeit mehr oder minder vollständig zu einer aus grossen, wasserhellen Tafeln zusammengesetzten Krystallmasse. Auch aus den flüssig gebliebenen Antheilen lässt sich, wie schon erwähnt, durch Ueberführung derselben in das Chlorhydrat und Umkrystallisiren desselben das krystallisirte Diphenylpiperidin gewinnen. Schliesslich haben wir die feste Base auch aus der von Paal und Strasser (loc. cit.) durch Synthese erhaltenen Diphenylpiperidincarbonsäure durch Erhitzen mit gebranntem Kalk dargestellt. Das ölige Destillat ist durch amorphe, färbende Producte verunreinigt und wird von diesen durch Ueberführung in das salzsaure Salz, Behandlung mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren befreit. Aus dem Chlorhydrat gewannen wir das freie Diphenylpiperidin in farblosen, bei 69° schmelzenden Tafeln.

[1]) Ann. d. Chem. **247**, 32.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}N$.

Procente: C 86.07, H 8.02.

Gef. » » 86.01, » 8.10.

Das Chlorhydrat der flüssigen Base schmilzt, wie schon angegeben, bei 296°. Durch öfteres Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 315—316°, bei welcher Temperatur auch das aus der krystallisirten Base bereitete Salz schmilzt.

Platinsalz, $(C_{17}H_{19}N . HCl)_2 . PtCl_4$. Setzt man zur concentrirten, warmen, wässrigen Lösung des Chlorhydrates Platinchlorid, so scheidet sich das Doppelsalz als orange gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Aether erhielten wir die Substanz in orangerothen, zu Drusen vereinigten Nadeln, welche bei 206—207° schmelzen, Krystallwasser enthalten und beim Liegen an der Luft verwittern.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{40}N_2PtCl_6 . 2H_2O$.

Procente: H_2O 3.91, Pt 21.19.

Gef. » » 4.06, » 20.73.

Das Golddoppelsalz, $C_{17}H_{19}N . HCl . AuCl_3$, wurde wie die vorstehende Verbindung dargestellt. Es scheidet sich als amorpher gelber Niederschlag ab, der rasch krystallinische Form annimmt und aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 202° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die sich als frei von Krystallwasser erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NAuCl_4$.

Procente: Au 34.09.

Gef. » » 34.11

Beide Doppelsalze wurden aus den Chlorhydraten der flüssigen wie auch der krystallisirten Base dargestellt und aus beiden Salzen identische Gold- uud Platin-Doppelsalze erhalten.

269. R. Stoermer und Fr. Prall: Ueber disubstituirte Amidoacetale und die Darstellung einiger homologer Betaïne und Choline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Von tertiären Acetalbasen ist bisher nur das Triacetalamin[1]), das Benzalacetalamin[2]) und das Piperidoacetal[3]) beschrieben worden. Wir haben einige neue Körper dieser Klasse dargestellt, theils aus secundären Aminen und Chloracetal, theils aus Alkylammoniumhydroxyden dieser neuen Substanzen nach der A. W. Hofmann'schen Reaction.

[1]) Wohl, diese Ber. 21, 616. [2]) E. Fischer, diese Ber. 26, 467.

[3]) R. Stoermer und Burkert, diese Ber. 27, 2016 u. 28, 1247.

Durch Ueberführung der Halogenalkyladditionsproducte der Acetalbasen in die entsprechenden Aldehyde gelangten wir zu Homologen des sogenannten Betaïnaldehyds E. Fischers[1]), und durch Oxydation dieser mit Silberoxyd zu homologen Betaïnen. Bei der Reductien der salzsauren Aldehyde mittels Natriumamalgam in verdünnter schwefelsaurer Lösung erfolgte zwar die Bildung des gewünschten Alkohols, eines höheren Cholins, daneben aber trat unter Loslösung des Stickstoffs vom Kohlenstoff eine Spaltung in folgendem Sinne ein:

$$(C_2H_5)_3 . N(Cl) . CH_2 . CHO + 2 H_2 = (C_2H_5)_3N . HCl + CH_3 . CH_2OH.$$

Eine ähnliche Spaltung ist auch von dem Einen von uns und Dzimski[2]) bei der Reduction eines disubstituirten Amidoacetons beobachtet worden.

Diäthylamidoacetal, $(C_2H_5)_2N . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Eine geringe Einwirkung von Monochloracetal auf Diäthylamin findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt; durch Kochen am Rückflusskühler im Sandbade lässt sich die Reaction aber nicht zu Ende führen, selbst nicht bei 32-stündigem Erhitzen. Die beste Ausbeute an Diäthylamidoacetal (ca. 30 pCt.) erhält man durch 7-stündiges Erhitzen von 1 Mol. Chloracetal mit 2 Mol. Diäthylamin auf 130° im Rohr oder Autoclaven. Das so erhaltene Reactionsgemisch ist ein durch brenzliche Zersetzungsproducte stark braun gefärbter Brei, aus dem das krystallinisch abgeschiedene salzsaure Diäthylamin durch Absaugen entfernt wurde. Durch fractionirte Destillation liess sich aus dem flüssigen Filtrat die reine neue Base nicht gewinnen. Der Siedepunkt der Hauptfraction lag constant bei 183—184°, doch ergab die Stickstoffbestimmung jedesmal zu hohe Werte, und die qualitative Prüfung zeigte einen beträchtlichen Chlorgehalt. Die Base war also offenbar durch mitdestillirendes salzsaures Diäthylamin verunreinigt, sowie auch noch durch kleine Mengen von Chloracetal. Zur Entfernung dieser beiden Substanzen destillirten wir das erhaltene Reactionsgemisch direct mit Wasserdämpfen, wobei alles gelöste salzsaure Diäthylamin zurückblieb, während freies Diäthylamin, Diäthylamidoacetal und Chloracetal übergingen. Das mit Eiswasser gekühlte Destillat wurde schwach salzsauer gemacht und mehrfach ausgeäthert, die saure Lösung darauf mit starker Natronlauge alkalisirt und ihr das ölig abgeschiedene Basengemisch durch Aether entzogen. Aether und Diäthylamin werden grösstentheils aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand, nach dem Trocknen mit festem Aetzkali, fractionirt. Die Hauptmenge ging oberhalb 193° über, und diese Fraction besass nach dem Trocknen mit metallischem Natrium den constanten Sdp. 194—195°. Die Base ist leicht beweglich, wasserhell, von etwas fischigem

[1]) Diese Berichte **26**, 469 und **27**, 165.

[2]) Diese Berichte **28**, 2220.

Geruche, löst sicht leicht in Wasser und mischt sich mit organischen Lösungsmitteln. Ammoniakalische Silberlösung wird bald in der Kälte reducirt, Fehling's Lösung kaum in der Wärme. Spec. Gew. bei $16^0 = 0.863$.

Analyse: Ber. Procente: N 7.41.
Gef. » N 7.67, 7.61.

Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch und zerfliesst momentan an der Luft. Gold-, Platin-, und Quecksilberchlorid-Doppelsalze wurden sehr schnell reducirt, dagegen liess sich das Pikrat in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 97^0 erhalten. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Ligroïn.

Analyse: Ber. Procente: N 13.40.
Gef. » » 13.52.

Das Jodmethylat, $(C_2H_5)_2(CH_3).N(J).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, bildet sich schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen. Feine, weisse Nadeln, sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Schmp. 62^0.

Analyse: Ber. Procente: J 38.37.
Gef. » » 38.30.

Das Jodäthylat, $(C_2H_5)_3.N(J).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, ist weniger hygroskopisch und entsteht am besten im geschlossenen Rohr beim Erwärmen im Wasserbade. Schmp. 78^0.

Analyse: Ber. Procente: J 36.81.
Gef. » » 36.83, 36.95.

Salzsaurer Diäthylamidoacetaldehyd,
$(C_2H_5)_2N.CH_2.CHO.HCl$,

entsteht nach der von E. Fischer[1]) angegebenen Methode, wenn man 6 g des Acetals mit 2 g Wasser und 36 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und diese Flüssigkeit, die nun stark reducirt, 14 Tage etwa bei 40^0 im Absauge-Exsiccator hält und zur Trockne verdunstet. Die so erhaltenen, etwas bräunlich gefärbten Blättchen zerfliessen sehr leicht an der Luft, sind spielend löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und schmelzen bei 111—112^0.

Analyse: Ber. Procente: Cl 23.43.
Gef. » » 23.29, 23.20.

Das Golddoppelsalz, zuerst ölig, krystallisirt nach einiger Zeit in kleinen, gelben Blättchen, schwer löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Schmp. 96^0.

Analyse: Ber. Procente: Au 43.30.
Gef. » » 43.19.

[1]) Diese Berichte 26, 92.

Das Platindoppelsalz bildet schöne, gelbbraune, nadel- oder schuppenförmige Krystalle, leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, und schmilzt bei 156°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 30.47.
Gef. » » 30.43.

Das Pikrat fiel zuerst auch ölig aus, erstarrte aber nach dem Reiben bald zu kleinen Schuppen von gelbgrüner Farbe. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, kaum in Aether und Benzol, nicht in Ligroïn. Schmp. 104°.

Analyse: Ber. Procente: N 16.28.
Gef. » » 16.06.

Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

Methyläthylamidoacetal, $(C_2H_5)(CH_3).N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, erhielten wir, indem wir 5 g des Jodmethylats mit Silberoxyd (aus 2.5 g $AgNO_3$) entjodeten und das erhaltene Ammoniumhydroxyd destillirten. Erhalten 1.5 g der Base vom Sdp. 179—180°. Aus 20 g Jodmethylat erhielten wir dementsprechend reichlich 5 g Methyläthylamidoacetal. Die Base ist leicht beweglich, wasserhell, von unangenehmem Geruch, mischbar mit Alkohol, Aether etc., leicht löslich in Wasser. — Silberlösung wird in der Kälte, Fehling'sche Lösung kaum in der Wärme reducirt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{21}NO_2$.
Procente: N 8.00.
Gef. » » 8.34.

Das Goldsalz, zuerst ölig, krystallisirt in feinen hellgelben Nadeln vom Schmp. 61°, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: Au 38.25.
Gef. » » 38.16.

Das Platinsalz konnte weder ölig, noch krystallinisch erhalten werden, der erhaltene Syrup schied Platin ab. Das Pikrat bildet schöne gelbe Blättchen, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Petroläther. Schmp. 89°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.86.
Gef. » » 13.91.

Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumchlorid,

$$(C_2H_5)_3N{<}^{Cl}_{CH_2\,.\,CHO},$$

16.5 g des Jodäthylats wurden in Wasser gelöst, mit 7 g frisch gefälltem Chlorsilber verrieben, die Flüssigkeit auf etwa 8 g eingedunstet und mit 36 g concentrirter Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 längere Zeit stehen gelassen. Sodann wurde im evacuirten Exsiccator mehrere Tage auf etwa 40° erwärmt, worauf nach weiteren 3 Tagen in der hellgelben syrupdicken Masse die Abscheidung von warzenförmigen

Krystalldrusen begann. Nach dem vollständigen Eintrocknen wurden 8.5 g des röthlich-gelben, krystallinischen Salzes erhalten, das sehr löslich ist in Wasser und Alkohol und zwischen 87—88° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente:	N 7.80,	Cl 19.78.	
Gef. » »	7.55,	» 19.69,	19.57.

Das Golddoppelsalz bildet flockige, hellgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser, wenig leichter in Alkohol, nicht in Aether. Schmp. 140°.

Analyse: Ber. Procente: Au 40.79.
Gef. » » 40.53.

Das Platindoppelsalz, $[CH_2(N(C_2H_5)_3 . Cl).CHO]_2.PtCl_4.2H_2O$, bildet schöne, grosse, orangerothe, rhomboëdrische Krystalle und ist löslich in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether. Das Salz zersetzt sich zwischen 190 und 195° und zerfliesst stark gebräunt bei 198°. Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente:	H_2O 4.92,	Pt 26.64.
Gef. » »	4.86,	» 26.46.

Das Pikrat, $(C_2H_5)_3N . CH_2 . CHO$ (N verbunden mit $O . C_6H_2(NO_2)_3$),

entsteht auf Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung zur Lösung des salzsauren Aldehyds als flockiger, krystallinischer Niederschlag, unter Austritt von Salzsäure. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, etwas in Benzol und Petroläther. Schmp. 204°.

Analyse: Ber. Procente:	C 45.16,	H 5.38,	N 15.05.
Gef. » »	45.04,	» 5.71,	» 15.02.

Aethylbetaïn oder Triäthylglycocoll, $(C_2H_5)_3N.CH_2.CO$ (N und CO verbunden durch O).

Eine gut gekühlte wässrige Lösung von Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumchlorid wurde mit etwas mehr, als der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds so lange geschüttelt, bis eine abfiltrirte Probe ammoniakalische Silberlösung beim Kochen nicht mehr reducirte. Das gesammte Filtrat wurde auf ein geringes Volumen eingedampft und der Syrup solange in den Exsiccator gestellt, bis er zu nadelförmigen Krystallen erstarrte. Nochmals in Alkohol gelöst und vom noch ausgeschiedenen metallischen Silber abfiltrirt, fiel das Aethylbetaïn auf Zusatz von wasserfreiem Aether in kleinen weissen Krystallen aus, die aber nur im Exsiccator haltbar und an der Luft äusserst zerfliesslich waren.

Das Golddoppelsalz $(C_2H_5)_3N(Cl).CH_2.COOH.AuCl_3$ entsteht sofort als hellgelber, flockiger Niederschlag, der aus Wasser krystallisirt, prachtvolle, goldgelbe, grosse Nadeln lieferte. Es ist

schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, kaum löslich in Aether, und schmilzt bei 211—212°.

Analyse: Ber. Procente: Au 39.48.

Gef. « « 39.47.

Das Platindoppelsalz $[(C_2H_5)_3N(Cl).CH_2.COOH]_2.PtCl_4 + 4H_2O$ schiesst nach dem Einengen der Lösung in dicken orangegelben Krystallnadeln an, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösen, und an der Luft einen Theil ihres Krystallwassers abgeben. Das Salz schmilzt zwischen 110 und 112° in seinem Krystallwasser, wird dann wieder fest und schmilzt nun bei 205—206° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 9.00, Pt 24.37.

Gef. » » 8.89, » 24.22.

Salzsaures Aethylcholin, $HO.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_3.Cl$.

10 g Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumchlorid werden in ca. 300 g Wasser gelöst und in die mit wenig Schwefelsäure versetzte Lösung im Verlauf von etwa drei Stunden in kleinen Portionen Natriumamalgam eingetragen, welches auf 700 g Quecksilber 12.75 g Natrium enthielt, das ist das Fünffache der berechneten Menge. Während des ganzen Processes wurde die Flüssigkeit schwach sauer gehalten. Am nächsten Tage wurde vom ausgeschiedenen Natriumsulfat abgesogen und die flüchtigen Producte abdestillirt. Im Destillat liess sich durch die Jodoformreaction Alkohol nachweisen. Der Rückstand (R) wurde mit concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht und wiederum das Flüchtige daraus abdestillirt. Das salzsauer gemachte Destillat wurde eingedampft, wobei feine weisse Nadeln erhalten wurden, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, mit Goldchlorid versetzt wurden. Es bildet sich ein Goldsalz, das in feinen hellgelben Nadeln krystallisirt, sich ziemlich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol löst und bei 88° schmilzt. Das zum Vergleich dargestellte bisher unbekannte Goldsalz des Triäthylamins schmilzt bei 89°.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5)_3N.HCl.AuCl_3$.

Procente: Au 44.67.

Gef. » » 44.88.

Der alkalische Rückstand R wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Chlornatriums wurde wieder eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die Operation wurde noch zweimal wiederholt, bis zuletzt nach dem Verdunsten des Alkohols ein hellbrauner Syrup zurückblieb, der, obwohl äusserst hygroskopisch, doch zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach dem Zusatz von Platinchlorid schieden sich nach kurzer Zeit derbe, glänzende, orangerothe Krystalltäfelchen ab, leider nur in geringer Menge. Sie

sind löslich in Wasser, kaum in Alkohol, krystallisiren ohne Krystallwasser und schmelzen zwischen 212 und 216° unter Zersetzung. Die Analyse, die leider nur mit sehr wenig Substanz ausgeführt werden konnte, gab nur ein annäherndes Resultat.

Analyse: Ber. für $[CH_2.(N(C_2H_5)_3Cl).CH_2.OH]_2.PtCl_4$.

Procente: Pt 27.86.

Gef. » » 27.24.

Dipropylamidoacetal, $(C_3H_7)_2.N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Die Einwirkung des Dipropylamins auf Chloracetal ist eine wesentlich schwächere, als die des Diäthylamins, und die Reaction zwischen beiden lässt sich nur so weit führen, bis etwa 70 pCt. der theoretisch möglichen Menge an salzsaurem Dipropylamin ausgeschieden sind.

Die beste Ausbeute liefert folgendes Verfahren: Man erhitzt je 50 g Dipropylamin mit 37.8 g Chloracetal in Antoclaven 8 Stunden auf 140—150°, saugt von dem gelbbraunen salzsauren Salz ab, macht das Filtrat schwach salzsauer und äthert unverbrauchtes Chloracetal aus. Im übrigen wird dann ebenso verfahren, wie bei der Diäthylverbindung. Man erhält so die neue Acetalbase als wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 223°, die sich allmählich etwas gelb färbt, sich erst in viel Wasser löst und mit organischen Solventien mischbar ist. Spec. Gewicht = 0.857 bei 15°. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich die Base beim gelinden Erwärmen, ähnlich dem Piperidoacetal, milchig aus. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte kaum, leicht beim Erwärmen reducirt, Fehling's Lösung auch nicht bei längerem Kochen.

Analyse: Ber. Procente: C 66.36, H 12.44, N 6.45.

Gef. » » 66.23, » 12.31, » 6.65.

Das salzsaure Salz ist so hygroskopisch, dass es nicht zur Krystallisation zu bringen war. Das Goldsalz ist ein Oel, das Platinsalz konnte nicht rein erhalten werden. Das Pikrat erstarrt nach kurzer Zeit zu kleinen hellgelben Krystallen vom Schmp. 47°; es ist schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse: Ber. Procente: N 12.56.

Gef. » » 12.72.

Das Jodmethylat bildet gelblich-weisse Krystalle, (die Bildung findet im geschlossenen Rohr statt), löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, und schmilzt bei 79—80°.

Analyse: Ber. Procente: J 35.38.

Gef. » » 35.46, 35.25.

Das Jodpropylat, $(C_3H_7)_3N(J).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, bildet sich erst im zugeschmolzenen Rohr bei 3—4-stündigem Erhitzen auf 130°, jedoch unter starker Braunfärbung. Die Masse wird mit Wasser ge-

schüttelt, diese Lösung von einer zähen schwarzen Schmiere abfiltrirt und mehrfach ausgeäthert. Die jetzt hellbraune Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft und, da Krystalle nicht zu erzielen waren, direct zur Darstellung des Aldehyds verwandt (s. u.). Wir erhielten aus 22 g Acetalbase und 17.5 g Jodpropyl, 22 g Jodpropylat.

Salzsaurer Dipropylamidoacetaldehyd,
$(C_3H_7)_2N.CH_2.CHO.HCl$.

Darstellung wie bei der Aethylverbindung. Das syrupöse Salz wurde schon nach 4—5 Tagen fest, ist weniger hygroskopisch und schmilzt bei 111—112°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.78.
Gef. » » 19.65, 19.58.

Das Golddoppelsalz erstarrt zu strahlenförmig angeordneten Krystallen, die sich schwer lösen in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether. In heissem Wasser tritt Zersetzung ein. Schmp. 73—74°.

Analyse: Ber. Procente: Au 40.79.
Gef. » » 40.76.

Das Platinsalz krystallisirt nicht; dagegen ist das zuerst ölige Pikrat bald zur Krystallisation zu bekommen. Hellgelbes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Schmp. 86°.

Analyse: Ber. Procente: N 15.05.
Gef. » » 15.07.

Semicarbazon, $(C_3H_7)_2.N.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$.

Aus einem erwärmten Gemisch von salzsaurem Aldehyd und salzsaurem Semicarbazid schied concentrirte Natronlauge das Semicarbazon in dicken weissen Flocken aus, die nach dem Trocknen auf Thon aus absolutem Aether umkrystallisirt wurden. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Benzol. Schmp. 147°. Starke Base.

Analyse: Ber. Procente: N 28.00.
Gef. » « 28.05.

Tripropylacetaldehydammoniumchlorid,
$$(C_3H_7)_3N{<}^{Cl}_{CH_2.CHO}$$

wurde wie die entsprechende Aethylverbindung aus dem Jodpropylat erhalten. Dicke, weisse, federförmig zertheilte Blättchen, leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmp. 95—96°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.32, Cl 16.03.
Gef. » » 6.63, » 16.03.

Von Doppelsalzen wurden erhalten:

Das Golddoppelsalz als gelbbraunes krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, vom Schmp. 135°.

Analyse: Ber. Procente: Au 37.52.
Gef. » » 37.49.

Das Platindoppelsalz, $[OHC.CH_2.N(C_3H_7)_3Cl]_2.PtCl_4, 4H_2O$ krystallisirt nach einiger Zeit in kleinen, rothbraunen Nadeln, welche löslich sind in Wasser, sehr schwer in Alkohol, nicht in Aether. Sie erweichen bei 110° in ihrem Krystallwasser und schmelzen schliesslich unter Zersetzung bei 180—183°.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 8.45, Pt 22.89.
Gef. » » 8.47, » 22.96.

Das Pikrat fällt sofort, aber ölig aus und kann auf keine Weise krystallisirt erhalten werden.

Propylbetaïn oder Tripropylglycocoll, $\begin{matrix} CH_2.N(C_3H_7)_3 \\ CO \end{matrix} > O$.

Die Ueberführung der Tripropylaldehydammoniumverbindung in die entsprechende Säure mittels frisch gefällten Silberoxyds geht glatt von statten. Das freie Propylbetaïn ist ausserordentlich hygroskopisch und wurde deswegen in das salzsaure Salz verwandelt, welches zwar auch diese Eigenschaft besass, aber bei weitem nicht in dem Maasse, wie das salzsaure Aethylbetaïn. Es bildet feine weisse Nadeln, die sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aether lösen. Zur Reinigung wurde es aus der alkoholischen Lösung durch absoluten Aether wieder ausgefällt, und schmolz dann bei 184°.

Analyse: Ber. für $\begin{matrix} CH_2.N(C_3H_7)_3Cl \\ COOH \end{matrix}$

Procente: N 5.89, Cl 14.95.
Gef. » » 6.02, » 14.79.

Das Goldsalz des Propylbetaïns bildet, als Alkohol krystallisirt, feine gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, kaum in Aether. Schmp. 116°.

Analyse: Ber. Procente: Au 36.41.
Gef. » » 36.47.

Das Platinsalz, $[CH_2(N(C_3H_7)_3.Cl).COOH]_2PtCl_4, 2H_2O$ scheidet sich aus der Lösung nach einigen Tagen in schönen, derben, hexagonalen orangerothen Krystallen ab, die leicht löslich sind in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether, und bei 90—95° im Krystallwasser schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen werden sie wieder fest und zersetzen sich oberhalb 150° unter Schwarzfärbung.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 4.25, Pt 22.98.
Gef. » » 4.38, » 22.98.

Methylpropylamidoacetal, $\frac{CH_3}{C_3H_7}>N . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$

wurde genau wie die Methyläthylverbindung dargestellt und bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die sich in viel Wasser löst, jedoch in kaltem löslicher ist, als in warmem, sich also bei geringer Erwärmung milchig abscheidet. Sie siedet zwischen 193 und 195°. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell, Fehling's Lösung auch nach dem Kochen kaum reducirt.

Analyse: Ber. Procente: N 7.41.
Gef. » » 7.54.

Das Golddoppelsalz fällt ölig aus und erstarrt nach einigen Wochen zu feinen hellgelben Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, leichter in absolutem Alkohol und Aether. Schmp. 38—39°.

Analyse: Ber. Procente: Au 37.24.
Gef. » » 37.49.

Das Platinsalz krystallisirt nicht.

Das Pikrat erstarrt nach längerem Reiben zu hellgelben Blättchen, die ziemlich schwer löslich sind in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Schmp. 93°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.40.
Gef. » » 13.49.

Methylpropylamidoacetaljodmethylat,

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ (CH_3)_2 \end{matrix} N<\begin{matrix} J \\ CH_2 . CH(OC_2H_5)_2. \end{matrix}$$

Die Propylgruppe lässt sich aus dieser Verbindung nach der Hofmann'schen Reaction leicht eliminiren. Das Jodmethylat bildet prachtvolle, derbe, rechteckige Krystalle, die an der Luft sehr zerfliesslich und selbst im evacuirten Exsiccator nicht haltbar sind. In der bekannten Weise entjodet und destillirt, liefern 34 g Jodmethylat 6 g reines, bei 170—171° siedendes

Dimethylamidoacetal, $(CH_3)_2 . N . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Diese Base lässt sich auch direct aus Chloracetal und wässriger Lösung von Dimethylamin bereiten. 50 g Dimethylaminlösung (33 pCt.) wurden mit 31.5 g Chloracetal in einer Druckflasche 15 Stunden im Wasserbade gekocht. Das Reactionsproduct wurde genau so behandelt, wie bei den niederen Homologen angegeben ist und lieferte 6 g Base vom Schmp. 170—171°. Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von intensiv fischigem Geruch, die sich beim Aufbewahren bald etwas gelb färbt. Leicht löslich in Wasser und

organischen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen nicht. Spec. Gewicht 0.885 bei 7°. Silberlösung wird in der Kälte sofort reducirt, Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, leicht beim Kochen.

Analyse: Ber. Procente: C 59.63, H 11.80, N 8.70.
Gef. » » 59.61, » 12.01, » 9.11.

Das Golddoppelsalz fällt zuerst ölig aus, erstarrt jedoch bald zu schön glänzenden, hellgelben Blättchen; schwer löslich in Wasser und Aether, etwas leichter in Alkohol. Schmp. 78—79°.

Analyse: Ber. Procente: Au 39.32.
Gef. » » 39.36.

Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene, sternförmig angeordnete Nadeln; löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Schmp. 92°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 26.64.
Gef. » » 26.42.

Das Pikrat fällt in feinen gelben Nadeln aus; löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmp. 80°.

Analyse: Ber. Procente: N 14.36.
Gef. » » 14.38.

Dimethylamidoacetaldehyd, $(CH_3)_2N . CH_2 . CHO$.

Die Darstellung des salzsauren Salzes wurde wie oben mehrfach angegeben ausgeführt; es konnte jedoch nur als zähe, etwas bräunlich gefärbte Masse erhalten werden.

Sein Platindoppelsalz krystallisirte nach 2 Wochen aus der Lösung in sternförmig gelagerten Krystallnadeln. Löslich in Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Aether. Schmp. 121—122°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 33.39.
Gef. » » 33.24.

Das Goldsalz krystallisirt nicht.

Das Pikrat fällt zuerst in feinen Oeltröpfchen aus, die später in feine Krystallnadeln resp. -blättchen übergehen. Es zeigt einen Stich ins Grüne, ist schwer löslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol. Schmp. 96°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.72.
Gef. » » 17.84.

Rostock, im Juni 1897.

270. L. Behr-Bregowski: Ueber einige Amidoketone.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat.]
(Eingegangen am 16. Juni.)

Im Anschluss an die Untersuchung von S. Gabriel und G. Pinkus[1]) über die Amidoketone habe ich drei Glieder dieser Reihe dargestellt, welche die Amidogruppe an einem Alkyl enthalten, und einige ihrer Umsetzungen studirt.

I.

Amidohexylmethylketon $C_5H_{11} . CH(NH_2) . CO . CH_3$.

Das zur Bereitung dieses Ketons dienende Isonitrosohexylmethylketon stellte ich, wie folgt dar. 50 g Hexylmethylketon werden mit 5—6 ccm conc. Salzsäure und alsdann unter Kühlung mit 44 g Amylnitrit versetzt, wobei man mit dem weiteren Zugeben jedesmal abwartet, bis die eintretende braune Färbung verschwunden ist. Nach einiger Zeit giebt man verd. Kalilauge hinzu, wobei die gebildete Isonitrosoverbindung mit gelber Farbe in Lösung geht, zieht den Amylalkohol sowie unverändertes Nitrit mit Aether einige Male aus und erwärmt die alkalische Lösung eine kurze Zeit auf freiem Feuer, bis der Geruch des Amylalkohols verschwunden ist. Dann wird das Isonitrosohexylmethylketon als ein bald erstarrendes rothbraunes Oel durch Säure abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 24 g (40 pCt. der Theorie).

Zur Reduction trägt man in eine Lösung von krystallisirtem Zinnchlorür (45 g) in etwa 65 ccm rauchender Salzsäure 15.7 g des rohen, fein zerriebenen Isonitrosomethylhexylketons unter kräftigem Umschütteln allmählich ein, wobei man mit Wasser kühlt. Dann wird die Lösung mit metallischem Zinn zur Ueberführung des Zinnchlorids in Zinnchlorür erwärmt, auf 1 L. verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und durch ein Pukall-Filter, unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirt.

Die abgesaugte Lösung des salzsauren Amidoketons wird zuerst auf freiem Feuer bis ca. 100 ccm, dann völlig im Vacuum bei 20—25 mm Druck und 40—45° eingedampft. Es hinterbleibt im Kolben als eine grünlich gefärbte Krystallmasse (etwa 9.10 g also 50.55 pCt. der Theorie) das Chlorhydrat des Amidomethylhexylketons $CH_3 CO . CH(NH_2 HCl) . C_5 H_{11}$.

Auf Porzellan gestrichen, werden die anfangs grünen Krystalle hell-weiss und lösen sich äusserst leicht in Wasser und lassen sich durch Lösen in absolutem Alkohol von kleinen Mengen beigemischten Salmiaks trennen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das

---

[1]) Diese Berichte **26**, 2199 s. auch S. Gabriel u. Th. Posner, ebend. **27**, 1037, 1141; G. Kalischer **28**, 1513; H. Künne, **28**, 2036.

Salz beim Stehen über Schwefelsäure als feine, weisse Nädelchen vom Schmp. 110—112° aus, welche im Vacuumexsiccator getrocknet werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_{18}NOCl$.

Procente:	C 53.48,	H 10.04,	N 7.79.
Gef. »	» 53.13, 53.33,	» 10.11, 9.89,	» 7.77.

Das Amidomethylhexylketonchlorhydrat reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung; seine wässrige, sowohl wie die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid keine Fällungen. Natriumpikrat liefert bei der folgenden Arbeitsweise das Pikrat $C_8H_{17}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$.

1.2 g Pikrinsäure werden in 5 ccm Normal-Natron und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst und dazu 0.9 g des salzsauren Amidoketons hinzugegeben. Das Pikrat scheidet sich sofort aus und schiesst aus verdünntem Alkohol in Form kleiner Nadeln an. Es wird bei 80° weich und schmilzt bei 85° zu einer gelben Flüssigkeit.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_4O_8$.

Procente:	C 45.17,	H 5.38,	N 15.05.
Gef. »	» 45.04,	» 5.23,	» 15.26.

Rhodankalium und Amidomethylhexylketonchlorhydrat setzen sich, wie zu erwarten war, gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_5H_{11}.CH.NH_2.HCl \\ \quad CH_3.CO \end{array} + KSCN = KCl + H_2O + \begin{array}{l} C_5H_{11}.C.NH \\ \qquad\quad \| \\ \quad CH_3 \;\; C-N \end{array}\!\!\!>C.SH \text{ oder } \begin{array}{l} C_5H_{11}.C-N \\ \qquad\quad \| \\ \quad CH_3.C.NH \end{array}\!\!\!>C.SH$$

zu $\alpha\beta$- oder $\beta\alpha$-Amylmethylimidazolylmercaptan um.

Man dampft zur Darstellung des Körpers eine wässrige Lösung der genannten beiden Substanzen auf dem Wasserbade ein und krystallisirt den Rückstand nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus 50 proc. Alkohol um. Das Product bildet mikroskopische, zu Krusten vereinigte, weisse Nadeln, welche bei 224° schmelzen und in verdünnten Säuren, Alkalien und Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer löslich sind. Die salzsaure Lösung giebt beim Zusatz von Platinchlorid und Goldchlorid tiefrothe Färbungen. Charakteristisch ist der intensiv bittere Geschmack dieses Körpers.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}N_2S$.

Procente:	C 58.69,	H 8.69,	S 17.39,	N 15.22.
Gef. »	» 58.94,	» 8.73,	» 17.17,	» 15.27.

Die Oxydation des Schwefelkörpers führt unter Abspaltung des Schwefels zum

$$\begin{array}{l} C_5H_{11}.C \quad\; N \\ \qquad\quad \ddot{} \\ CH_3.\ddot{C}.NH \end{array}\!\!\!>CH \text{ oder } \begin{array}{l} C_5H_{11}.C.NH \\ \qquad\quad \ddot{} \\ CH_3.\ddot{C}-N \end{array}\!\!\!>CH$$

$\alpha\beta$- oder $\beta\alpha$-Amylmethylimidazol.

Die Oxydation vollzieht sich leicht durch warme verdünnte Salpetersäure. Es werden 2 g Substanz in 12—13 ccm 10-procentige, heisse Salpetersäure eingetragen, wobei unter starker Entwickelung von nitrösen Gasen Lösung eintritt; sie wird filtrirt, mit Wasser verdünnt, von Schwefelsäure mit Bariumnitrat befreit und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, welcher alsdann beim Verdunsten einen braunen dicken Syrup — offenbar das unreine Nitrat des Amylmethylimidazols — hinterlässt.

Mit Salzsäure und Chlorplatin giebt der Syrup das Chloroplatinat $(C_9H_{16}N_2)_2.H_2PtCl_6$, ein gelbes krystallinisches Pulver, welches in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist und, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 181—183° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}N_4PtCl_6$.

Procente: Pt 27.51.

Gef. » » 27.63.

Das Goldsalz $C_9H_{16}N_2.HAuCl_4$ krystallisirt aus Alkohol in goldgelben mikroskopischen Würfeln vom Schmelzpunkt 137—138°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}N_2AuCl_4$.

Procente: Au 40.29.

Gef. » » 39.88.

Das freie Amylmethylimidazol liess sich aus dem Nitrate nicht rein gewinnen. Beim Versetzen einer conc. wässrigen Lösung des Salzes mit festem Kaliumcarbonat scheidet sich ein braunes Oel ab, welches aber auch nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure nicht zum Erstarren zu bringen und daher in Anbetracht der geringen Mengen nicht weiter zu reinigen war.

Kaliumcyanat und Amidomethylhexylketonchlorhydrat setzen sich um zu

$$\text{Amylmethylimidazolon,}\quad \begin{matrix} C_5H_{11}.C.NH \\ CH_3.\ddot{C}.NH \end{matrix}\!\!>CO,$$

welches sich beim Erwärmen der Lösung der beiden Componenten als gelbe Krystallmasse ausscheidet, die nach dem Trocknen auf Thon glänzend weiss wird. Die Verbindung ist in heissem Wasser schwer löslich und lässt sich aus etwa 50-procentigem Alkohol in Form weisser glänzender Blättchen erhalten, welche bei 237° weich werden und bei 243° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. f. $C_9H_{16}N_2O$ Procente: C 64.29, H 9.53.

Gef. » » 64.26, » 9.69.

Die Oxydation des Amidomethylhexylketons zu

Diamyldimethylpyrazin $C_4(CH_3)_2(C_5H_{11})_2N_2$

mittels Sublimats ergab eine sehr geringe Ausbeute. Ich verfuhr wie folgt:

7 g des Isonitrosoketons wurden, wie oben angegeben ist, durch Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, die entstandene Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt, unter Kühlung mit 200 ccm 33-procentiger Kalilauge und dann mit einer Lösung von 14 g Sublimat versetzt. Destillirte man nun die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, so schwamm das gebildete Pyrazin zum grössten Theile auf der Oberfläche des Destillats, zum kleineren Theile war es in dem übergegangenen Wasser gelöst. Zur völligen Abscheidung des Pyrazins wurde das Destillat mit festem Kali versetzt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein bräunliches Oel (0 5—0.6 g — also nur ca. 10 pCt. der Theorie).

Wegen der sehr geringen Menge musste von der Reinigung und Analyse dieser Verbindung Abstand genommen werden. Zur Analyse stellte ich das Platinsalz $(C_{16}H_{28}N_2)_2 . H_2PtCl_6$ dar, welches sich beim Zusatz von 10-procentigem wässrigem Platinchlorid zur salzsauren Lösung als gelbe Krystallmasse abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt das Salz in schönen gelbrothen Rhomboëdern, welche bei 225° erweichen und bei 231° vollständig schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{58}N_4PtCl_6$.

Procente: C 42.29, H 6.38.

Gef. » » 41.89, » 6.69.

II.

Isoamylisonitrosoaceton,

$(CH_3)_2CH . CH_2 . CH_2 . C(:N.OH) . CO . CH_3$.

Nachdem die Reduction des Isonitrosohexylmethylketons zu Amidohexylmethylketon und die Ueberführung des letzteren in Diamyldimethylpyrazin gelungen war, versuchte ich auf dieselbe Weise die isomeren Verbindungen: Isoamylamidoaceton resp. Diisoamyldimethylpyrazin zu erhalten.

Für diesen Zweck habe ich zunächst das bis jetzt noch nicht bekannte Isonitrosoamylaceton nach der Methode von V. Meyer und Züblin wie folgt dargestellt.

In 1 L Wasser, welches 8 g Kali enthält, wird unter tüchtigem Umschütteln 15 g Isoamylacetessigester gelöst, die Lösung mit 5 g Natriumnitrit versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert. Die Lösung trübt sich; sie wird mit Kalilauge übersättigt und durch wiederholtes Ausäthern von unverändertem Ester befreit. Alsdann säuerte ich wieder an und zog das ausgeschiedene Isoamylisonitrosoaceton mit Aether aus, welches nach dem Verdunsten des Aethers als gelbes Oel zurückblieb (7.5 g = 60 pCt. der Theorie).

Es gelang mir nicht, den, wie die folgende Analyse zeigt, noch nicht reinen Körper völlig zu reinigen, da man ihn weder destilli-

ren — er zersetzt sich beim Erhitzen — noch krystallisiren kann. Auch nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure blieb das Oel vollständig flüssig. Beim Einbringen in eine Kältemischung erstarrt es zwar zu einer gelblich-weissen Masse, welche aber schon bei Zimmertemperatur wieder zerfloss.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO_2$.

Procente: C 61.08, H 9.56, N 8.92.

Gef. » » 60.33, » 10.02, » 8.28.

Isoamylamidoaceton, $C_5H_{11} . CH(NH_2) . COCH_3$.

Die Reduction der vorstehenden Isonitrosoverbindung (15.7 g) wurde mit einer salzsauren Lösung von 45 g krystallisirtem Zinnchlorür genau ebenso vorgenommen, wie es oben bei der Darstellung des Amidohexylmethylketons beschrieben worden ist. Der beim Verdunsten des zinnfreien Filtrats im Vacuum erhältliche Rückstand, eine hellgrüne Krystallmasse, ist das salzsaure Salz des Isoamylamidoacetons. Durch Trocknen auf Papier oder Thon werden die Krystalle weiss und lassen sich durch langsames Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung in Form kleiner, weisser Nadeln, vom Schmp. 123—125° erhalten. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der Theorie. Der Körper scheidet beim Erwärmen aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul aus. Er ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für $C_8H_{18}NOCl$.

Procente: Cl 19.78, N 7.79.

Gef. » » 20.1, » 7.48.

Zur Darstellung des Pikrats, $C_8H_{17}NO$, $C_6H_3N_3O_7$, löst man 0.75 g des Chlorhydrats in Wasser, giebt einige ccm $^1/_{10}$-Normalnatriumpikrat hinzu, filtrirt schnell von der sich abscheidenden schmierigen Masse ab und versetzt das Filtrat mit noch 40 ccm der Natriumpikrat-Lösung, worauf sich das Salz in glänzenden gelben Krystallen abscheidet, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 128—129° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_4O_8$.

Procente: C 45.17, H 5.38, N 15.05.

Gef. » » 45.53, » 5.46, » 14.96.

Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt das Amidoisoamylaceton keine Fällungen. Das Verhalten gegen Kaliumrhodanat und -cyanat ist völlig analog demjenigen des isomeren Amidohexylmethylketons. Es bildet sich auch hier ein Imidazolylmercaptan- bezw. Imidazolon-Derivat bezüglich deren Darstellungsweisen auf das Frühere verwiesen werden kann.

αβ- oder *βα*-Isoamylmethylimidazolylmercaptan,

$$\begin{array}{l} C_5H_{11}\,.\,C - N \diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad > C\,.\,SH \\ CH_3\,.\,C\,.\,NH \diagup \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_5H_{11}\,.\,C\,.\,NH \diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad > C\,.\,SH, \\ CH_3\,.\,C - N \diagup \end{array}$$

stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein etwas rosa gefärbtes Krystallpulver dar, wird bei 248° schwarz und schmilzt bei 255° unter völliger Zersetzung. Es löst sich in fixen Alkalien, verdünnten Säuren, Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid tiefrothe Färbungen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}N_2S$.

Procente: C 58.69, H 8.69, N 15.22.

Gef. » » 58.38, » 8.80, » 15.14.

αβ- oder *βα*-Isoamylmethylimidazol,

$$\begin{array}{l} C_5H_{11}.C\,.NH \diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad CH \\ CH_3\,.\,C - N \diagup\!\!\diagup \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_5C_{11}.C - N \diagdown\!\!\diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad CH, \\ CH_3\,.\,C\,.\,NH \diagup \end{array}$$

wird als Nitrat, $C_9H_{16}N_2\,.\,HNO_3$ gewonnen, welches aus absolutem Alkohol in kleinen, weissen, quadratischen Säulen vom Schmp. 131—132° anschiesst.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}N_3O_3$.

Procente: C 50.23, H 7.91.

Gef. » » 50.18, » 7.88.

Die freie Base schied sich mit Kaliumcarbonat als dunkelbraunes Oel ab, welches sich nach längerem Stehen in einen von festen Partikeln durchsetzten Syrup umwandelte und sich in Alkohol und Aether sehr leicht löste. Zur weiteren Charakterisirung wurde die Base in das Platin- und Gold-Salz verwandelt.

Das Goldsalz, $C_9H_{16}N_2\,.\,HAuCl_4$, scheidet sich in goldgelben glänzenden Blättchen, vom Schmp. 156° ab:

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}N_2AuCl_4$.

Procente: Au 40.29.

Gef. » » 40.47.

Das Platinsalz, $(C_9H_{16}N_2)_2\,.\,H_2PtCl_6$, bildet ein gelbes krystallinisches Pulver und schmilzt bei 191—192° unter Aufschäumen. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{16}N_2)_2\,.\,H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 27.51.

Gef. » » 27.73.

Isoamylmethylimidazolon, $\begin{array}{l} C_5H_{11}\,.\,C\,.\,NH \\ CH_3\,.\,\ddot{C}\,.\,NH \end{array} > CO,$

bildet sich unter denselben Erscheinungen wie das oben beschriebene Isomere und krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in langen, glänzen-

den Nadeln, welche sich bei 268° bräunen und bei 271° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}N_2O$.

Procente: C 64.29, H 9.53.

Gef. » » 64.32, » 9.85.

Ein Versuch, das Isoamylamidoaceton wie sein Isomeres (s. o.) mit Sublimat zu oxydiren, gab nur Spuren einer (Pyrazin-?) Base.

III.

Amidoäthylphenylketon, $C_6H_5 . CO . CH(NH_2) . CH_3$.

Als Ausgangsmaterial diente Isonitrosoäthylphenylketon, $C_6H_5 . CO . C : (NOH) . CH_3$, welches nach der Methode von Claisen und Manasse[1]) dargestellt wurde.

50 g Aethylphenylketon wurden mit 45.5 g Amylnitrit und einer kleinen Menge concentrirter Salzsäure in der schon oben beim Hexylmethylketon angegebenen Weise behandelt und die Flüssigkeit mit Ligroïn versetzt, wodurch sich die Isonitrosoverbindung abschied.

Zur Reduction brachte ich 16.5 g Isonitrosoketon mit einer Lösung von 45 g Zinnchlorür in 65 ccm rauchender Salzsäure zusammen. Während der Reaction schied sich das Amidoketon als Zinnchloriddoppelsalz, $(C_9H_{11}NO)_2 . H_2SnCl_6$ ab.

Die Ausbeute betrug 28 g (88 pCt. der Theorie).

Zur Reinigung wurde das Salz in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zum Krystallisiren gebracht. Es bildet weisse, grosse, verwachsene Krystalle, welche an der Luft sich bräunen; Schmp. 223—225°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{24}N_2O_2SnCl_6$.

Procente: Sn 18.83.

Gef. » » 18.97.

Zur Gewinnung des salzsauren Amidoketons wurde das Doppelsalz in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, dann zunächst auf freiem Feuer, später auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Es hinterblieb eine etwas röthlich gefärbte, zähe Masse, die beim Erkalten fest wurde. Das Product ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, nicht in Aether löslich.

Zur Reinigung wird das vorliegende Chlorhydrat, $C_9H_{11}NO.HCl$ aus der alkoholischen Lösung durch Aether in weissen, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 183—184° niedergeschlagen.

Analyse: Ber. für: $C_9H_{11}NO . HCl$:

Ber. Procente: C 58.22, H 6.47, N 7.55.

Gef. » » 58.33, » 6.63, » 7.99.

---

[1]) Diese Berichte **20**, 656, 2194; **22**, 526, 530.

Das Amidoäthylphenylketon scheidet in der Wärme aus Fehling-scher Lösung Kupferoxydul aus. Durch Alkali freigemacht, lässt es sich mit Dampf langsam übertreiben: wenigstens erhält man aus dem mit Salzsäure versetzten und eingedampften Destillat das vorher beschriebene Chlorhydrat.

Das Platinsalz $(C_9H_{11}NO)_2 . H_2PtCl_6$ bildet grosse, rothe Säulen, die bei 195° schwarz werden, bei 200° unter Aufschäumen schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{24}N_2O_2PtCl_6$.

Procente: Pt 27.75.

Gef. » » 27.91.

Das Pikrat, $C_9H_{11}NO . C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich beim Zusatz der berechneten Menge $^1/_{10}$ Normalnatriumpikrat zu der wässrigen Lösung des Amidoketonchlorhydrats als gelbes krystallinisches Pulver aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelbe Nädelchen. Schmp. 160°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_8$.

Procente: N 14.82.

Gef. » » 15.25.

Beim Behandeln des Amidoäthylphenylketons mit Rhodankalium und Kaliumcyanat erhält man ebenso wie aus den oben beschriebenen Amidoketonen heterocyclische Verbindungen.

αβ- oder βα-Phenylmethylimidazolylmercaptan,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown & & N \diagdown & \\ & C_2 & & C . SH \\ CH_3 \diagup & & NH \diagup & \end{matrix}$$

bildet sich, wenn man eine Lösung von 10 g Amidoäthylphenylketonchlorhydrat und 5 g Rhodankalium auf dem Wasserbade eintrocknet. Die zurückbleibende röthlich, gefärbte, feste Masse wird aus verd. Alkohol in weissen mikroskopischen Säulen erhalten. Schmelzpunkt gegen 300°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S$.

Procente: C 63.16, H 5.26, S 16.84, N 14.74.

Gef. » » 62.85, » 5.49, » 16.8, » 15.03.

Der Körper löst sich in Alkalien, verd. Säuren, Alkohol und Aether und schmeckt stark bitter. Gold- und Platin-Chlorid färben die salzsaure Lösung dunkelroth. Durch Erwärmen mit 10-procentiger Salpetersäure wird es verwandelt in

Phenylmethylimidazol, $\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown & & N \diagdown & \\ & C_2 & & CH, \\ CH_3 \diagup & & NH \diagup & \end{matrix}$

welches man in der Weise gewinnt, dass man die entstandene Lösung mit Thierkohle entfärbt, mit der berechneten Menge Bariumnitrat von

Schwefelsäure befreit, dann einengt und mit Pottasche versetzt. Dabei scheiden sich gelbliche Krystalle ab, die aus Aether in gelben, durchsichtigen Blättchen vom Schmp. 178° anschiessen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$.

Procente: C 75.96, H 6.33.

Gef. » » 76.00, » 6.55.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{10}N_2)_2 . H_2PtCl_6$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, gelbe Nädelchen die in Wasser schwer löslich sind und bei 214—215° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}N_4PtCl_6$.

Procente: Pt 24.31.

Gef. » » 24.14.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{10}N_2 . HAuCl_4$, setzt sich aus verd. Alkohol als goldgelbes krystallinisches Pulver ab, sintert bei 185° und schmilzt zwischen 188—190°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_2AuCl_4$.

Procente: Au 39.80.

Gef. » » 39.97.

Das Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2 . C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich beim Versetzen der in Säure gelösten Base mit Natriumpikrat als gelbes Pulver aus und krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_5O_7$.

Procente: N 18.09.

Gef. » » 17.84.

Phenylmethylimidazolon, $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>C_2<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$

fällt, wenn man eine Lösung 1.8 g Amidoäthylphenylketonchlorhydrat und 0.8 g Kaliumcyanat einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, als gelbe Masse aus, welche in heissem Wasser schwer löslich ist und aus verd. Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 280° sintern und zwischen 285—286° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$.

Procente: C 68.97, H 5.55, N 16.09.

Gef. » » 69.1, » 6.0, » 15.75.

Benzoylamidoäthylphenylketon,
$C_6H_5CO . CH(CH_3) . NH . COC_6H_5$

erhält man beim Schütteln des salzsauren Amidoketons mit Benzoylchlorid und Natronlauge zunächst in röthlich gefärbten, zusammengeballten Klumpen, die nach dem Lösen in verd. Alkohol helle, durchsichtige und gut ausgebildete Rhomboëder vom Schmp. 103° liefern.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$.

Procente: C 75.89, H 5.93, S 5.53.

Gef. » » 75.77, » 6.13, » 5.89.

Phenylbenzoylamidoäthylcarbinol,

$C_6H_5 . CH . OH$

$CH_3 . CH . NH . CO . C_6H_5$

Das Benzoylamidoäthylpheuylketon lässt sich, seinem Ketoncharakter entsprechend, zu einem secundären Alkohol reduciren, wenn man es (2.5 g) in 50 ccm 50-procentigem Alkohol mit 30 g 2.5-procentigem Natriumamalgam tüchtig schüttelt. Sobald das Amalgam völlig zerflossen ist, giesst man vom Quecksilber ab und dampft die alkoholische Lösung anf dem Wasserbade ein. Es resultirt ein dickes Oel, welches über Schwefelsäure zu einer weissen Krystallmasse erstarrt.

Der neue Körper ist in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich; aus 80—85-procentigem Alkohol krystallisirt er in weissen, kleinen Nädelchen vom Schmp. 136—138°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$.

Procente: C 75.29, H 6.67.

Gef. » » 74.96, 75.02, » 7.03, 6.77.

Durch Digestion dieses Körpers mit Salzsäure im Rohr bei 100°, wurde neben Benzoësäure eine chlorhaltige Base (Schmp. 208—209°) gewonnen, aber in so geringer Menge, dass von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

Amidoäthylphenylketon und Ammoniak.

Beim ω-Amidoacetophenon, $C_6H_5CO . CH_2 . NH_2$, haben V. Meyer und Braun[1]) beobachtet, dass es, aus seinem salzsaurem Salze durch Ammoniak abgeschieden, in Diphenylpyrazin übergeht: $2 C_8H_9NO = 2H_2O + H_2 + C_{16}H_{12}N_2$, dass es dagegen durch Natron in Freiheit gesetzt, ein anderes Product, $C_{16}H_{14}N_2O$, ergiebt, welches also $1 H_2O$ mehr, als Diphenylpyrazin enthält.

Man hätte demnach erwarten sollen, dass auch das von mir erhaltene Amidoäthylphenylketonchlorhydrat mit Ammoniak eine entsprechende sauerstofffreie Verbindung liefern würde. Der Versuch ergab aber, dass ein Körper entsteht, der anscheinend dem eben erwähnten sauerstoffhaltigen entspricht, d. h. die Formel $C_{18}H_{18}N_2O = 2C_6H_5 . CO . CH(NH_2) . CH_3 - H_2O - H_2$ besitzt.

Eine wässrige Lösung des Amidoäthylphenylketonchlorhydrats wurde mit Ammoniak übersättigt und einige Tage in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Es schied sich anfangs ein Oel aus, welches aber später zu einer schwammigen Masse erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verd. Alkohol wurde der Körper in kleinen, weissen Nadeln erhalten, die bei 125°—126° schmolzen und in Säuren leicht löslich waren.

[1]) Diese Berichte 21, 19, 1277, 1947.

Die Analysen ergaben:

Analyse: Ber. f. $C_{18}H_{18}N_2O$ Procente: C 77.69, H 6.48.
Gef. » » 77.76, 77.55, » 6.68, 6.73.

Versuche, das Amidoäthylphenylketon durch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Eisenchlorid oder Sublimat in Diphenyldimethylpyrazin zu verwandeln, führten nicht zum Ziele. Ich erhielt zwar eine krystallisirbare Substanz, die sich aber bei den Analysen als Gemisch erwies und keine übereinstimmenden Zahlen gab. Vergeblich waren meine Versuche durch Krystallisation das Gemisch in seine Bestandtheile zu trennen.

271. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die salzsauren Salze der Diphenyloxäthylaminbasen.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Wie ich in meiner letzten Mittheilung [1]) über die Diphenyloxäthylaminbasen gezeigt habe, entstehen sowohl bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll als bei der Reduction des Benzoïnoxims zwei Basen, welche beide leicht durch die Krystallform ihrer salzsauren Salze zu unterscheiden sind: das Salz der einen Base krystallisirt monoklin, das der anderen hexagonal. Beide Salze sind aber wesentlich verschieden von dem salzsauren Salze der zuerst von Goldschmidt und N. Polonowska [2]) durch Reduction des Benzoïnoxims resp. Benzilmonoxims erhaltenen Diphenyloxäthylaminbase, wie die Untersuchung von Hrn. Dr. Bruhns ergeben hat. Es handelte sich daher in der Folge darum, die Beziehungen dieser drei Salze festzustellen und die Frage zu entscheiden, ob man es hier mit den Salzen isomerer Basen zu thun habe, oder aber ob das Salz der einen Base in zwei Formen zu krystallisiren im Stande wäre.

Da die Reduction des Benzoïnoxims mit Natrium und Alkohol nicht besonders gute Resultate lieferte, so bediente ich mich hauptsächlich der von Goldschmidt und Polonowska angegebenen Reductionsmethode. Da die hierbei in geringer Menge entstehende niedrigschmelzende Base nach den Beobachtungen von Söderbaum [3]) in Benzol offenbar leichter löslich ist, als die länger bekannte, hochschmelzende Base, zog ich die trockne Base mit Benzol aus und erhielt so ein Basengemisch, welches in das salzsaure Salz verwandelt, zunächst gallertartig erstarrte, nach einiger Zeit aber krystallisirte und sich als

[1]) Diese Berichte 29, 295. [2]) Diese Berichte 20, 492 und 21, 483.
[3]) Diese Berichte 28, 2522.

ein Gemisch des salzsauren Salzes der zuerst von mir beschriebenen Base [1]) und des hexagonalen Salzes erwies.

Die in Benzol schwer lösliche Base wurde getrocknet und ebenfalls in das salzsaure Salz verwandelt und dann krystallisirt.

Beim Versetzen der Base mit Salzsäure in der Kälte wurde die Substanz von aussen her durchscheinend und gelatinös. Beim Erwärmen löste sich Alles, beim Erkalten aber machte ich die folgenden sonderbaren Beobachtungen: Je nach der Concentration erstarrte entweder die ganze Lösung gelatinös. Mehrere Male bei stärkerer Verdünnung beobachtete ich neben der Gallerte und auf ihr aufsitzend ganz deutliche, gelatinöse, dreiseitig zugespitzte, krystallähnliche Gebilde, ausserdem lange spiessige Krystalle, welche krystallographisch untersucht, sich als hexagonal erwiesen und endlich Krystalle, welche identisch mit dem früher beobachteten salzsauren Salz der hochschmelzenden Base waren und der Untersuchung nach dem monoklinen System angehörten. Das Ganze machte den Eindruck, als ob hier ein Gemisch einer Reihe von Salzen vorläge. Es gelang mir weiter durch Krystallisation aus verdünnterer Lösung eine grössere Menge des hexagonalen Salzes und ebenso des monoklinen zu erhalten. Die Einheitlichkeit der Producte wurde stets in liebenswürdigster Weise von Hrn. Dr. Bruhns krystallographisch controllirt. Als ich nun eine Probe des einheitlich hexagonal krystallisirten Salzes nochmals umkrystallisirt hatte, fand Hr. Dr. Bruhns, dass jetzt neben den hexagonalen Krystallen eine grosse Menge der monoklinen vorhanden war. Eine andere Probe der einheitlich hexagonalen Krystalle wurde in einem Reagensrohr mit verdünnter Salzsäure öfter gekocht und dann abgekühlt. Einmal erstarrte Alles gelatinös, ein andermal konnte direct krystallinische Ausscheidung erhalten werden, nach abermaligem Lösen wieder gelatinös u. s. w. Nach etwa zehnmaligem Lösen und Ausscheiden wurde wieder untersucht und es zeigte sich, dass zwar die hexagonalen Krystalle nicht verschwunden waren, dass aber eine grosse Menge monokliner Krystalle vorhanden war.

Damit war also gezeigt, dass die hexagonale Modification in die monokline überzugehen im Stande ist.

Um nun zu sehen, ob sich auch bei den aus den Salzen abgeschiedenen Basen verschiedene Krystallform nachweisen lasse, wurde sowohl von dem hexagonalen als dem monoklinen Salz in kalter wässriger Lösung durch Natronhydrat zersetzt und die erhaltenen freien Basen aus Alkohol krystallisirt. Ich erhielt so in beiden Fällen prachtvolle Krystalle, welche nach den Messungen von Hrn. Dr. Bruhns identisch sind und auch beide den gleichen Schmelzpunkt 163° zeigten.

---

[1]) Diese Berichte **28**, 1866.

Nach diesen Resultaten muss also die Verschiedenheit der salzsauren Salze, des hexagonalen und des monoklinen auf Polymorphie zurückgeführt werden.

Entsprechend dieser Auffassung gelang es auch, die monoklinen Krystalle wieder in den gelatinösen Zustand zurückzuführen. Einigemal wurden auch noch Krystalle beobachtet, welche nach der krystallographischen Untersuchung weder hexagonal noch monoklin waren, die aber beim Lösen und Wiederausscheiden in die hexagonalen Krystalle übergingen. Die Krystalle waren leider zu klein, um sie zu messen.

Die Umwandlung der Modificationen in einander lässt sich auch ganz gut beim Stehen der salzsauren Lösung in der Kälte beobachten. Freilich dauert unter diesen Umständen die Umwandlung von dem gelatinösen Zustand bis zu den monoklinen Krystallen oft sehr lange. Einmal liess sich sehr schön der Uebergang der dreiseitigen gelatinösen Krystalle in die dreiseitigen festen beobachten, über Nacht waren die voluminösen gelatinösen Gebilde verschwunden und an ihre Stelle feste, dreiseitig zugespitzte Nadeln von viel geringerer Ausdehnung getreten.

Der gelatinöse Zustand scheint nach diesen Beobachtungen eine Eigenthümlichkeit des Salzes der hochschmelzenden Base zu sein, lässt sich aber um so rascher überwinden, je reiner die Base ist.

Da andere isomere Basen nicht beobachtet werden konnten, so lässt sich sagen, dass es entsprechend der van't Hoff'schen Theorie zwei Basen der Formel: $C_6H_5 . CH(OH) . CH . NH_2 . C_6H_5$ giebt, von denen die eine bei 129—130°, die andere bei 163° schmilzt. Das Salz der ersteren krystallisirt aus Wasser in monoklinen Krystallen, aus Methylalkohol in sehr charakteristischen sechsseitigen Blättchen. welche Methylalkohol enthalten und beim Liegen an der Luft sehr rasch verwittern. Das Salz der hochschmelzenden Base vermag sowol hexagonal als monoklin zu krystallisiren.

---

272. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Bildung der Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd einerseits und Glycocoll resp. Benzylamin andererseits.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Die Bildung des Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd und Glycocoll erscheint uns auf den ersten Blick vollständig befremdend, und ich bemühte mich daher Aufschluss zu erhalten, in welcher Weise diese merkwürdige Reaction, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, zu erklären sei.

Wie mitgetheilt[1]), scheiden sich die Basen in Form ihrer Benzylydenverbindungen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH.OH \\ C_6H_5-\dot{C}H.N:CH.C_6H_5, \end{array}$$

zugleich mit der Benzylidenverbindung des Natriumsalzes der Phenyl-α-amidomilchsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH.OH \\ Na.OOC-\dot{C}H.N:CH.C_6H_5 \end{array}$$

ab. wenn man eine Lösung von Glycocoll mit einer verdünnten alkoholischen Natronlösung und der nöthigen Menge Benzaldehyd stehen lässt.

Da sich nach Curtius und Lederer[2]) beim Erwärmen von Benzaldehyd und Glycocoll Benzylamin bildet, so war es auch nicht undenkbar, dass sich zuerst aus Benzaldehyd und Glycocoll unter den von mir gewählten Bedingungen Benzylamin bildete und dieses sich dann ganz analog wie das Glycocoll mit dem Benzaldehyd condensirte:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CHO \\ NaO.CO-CH_2.NH_2+OCH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-CH.OH \\ NaO.CO-\dot{C}H.N:CH.C_6H_5 \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CHO \\ C_6H_5-CH_2.NH_2+OCH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-CH.OH \\ C_6H_5-\dot{C}H.N:CH.C_6H_5 \end{array} + H_2O$$

Um die Möglichkeit dieses Verlaufes der Reaction zu prüfen, musste in erster Linie der Nachweis geliefert werden, dass thatsächlich unter den von mir gewählten Reactionsbedingungen Benzylamin entstehen kann, und dann musste gezeigt werden, dass Benzylamin durch alkoholische Natronlösung mit Benzaldehyd zu Diphenyloxäthylamin sich zu verbinden im Stande ist.

Wenn man die Mischung von Benzaldehyd, Glycocoll und alkoholischem Natron statt in der Kälte stehen zu lassen, auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, gehen mit den Alkoholdämpfen geringe Mengen Ammoniak über, zugleich scheidet sich aus der dunkel gefärbten Lösung eine geringe Menge der Benzylidenverbinbindungen der Diphenyloxäthylaminbasen ab. Nach Entfernung derselben wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und von ausgeschiedener Benzoësäure und unverändertem Benzaldehyd filtrirt.

Sodann wurde die Lösung alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Auf diese Weise erhielt ich eine flüssige Base, welche sich identisch erwies mit Benzylamin. Da die beiden Diphenyloxäthylaminbasen gegen Alkalien von der angewandten Concentration beständig sind, musste das auf diese Weise erhaltene Benzylamin als ein Vorproduct aufgefasst werden, und es musste gelingen, aus dem-

[1]) Diese Ber. 28, 1866. [2]) Diese Ber. 19, 2462.

selben unter geeigneten Bedingungen die Diphenyloxäthylaminbasen zu erhalten.

Zu diesem Zwecke mischte ich Benzylamin und Benzaldehyd 1 Mol.-Gewicht auf 2 Mol.-Gewicht und gab dazu 3 Mol.-Gewicht Natronhydrat in Wasser gelöst und soviel Alkohol, dass Alles gelöst war. Nach kurzer Zeit schied sich ein Oel ab, dessen Menge nach einigen Tagen constant blieb. Das Reactionsgemisch, welches äusserlich keine weitere Veränderung zu erkennen gab, blieb durch 10 Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dieser Zeit wurde angesäuert, von gebildeter Benzoësäure filtrirt und mit Wasserdampf der Benzaldehyd abdestillirt, sodann mit Natronhydrat alkalisch gemacht und das unveränderte Benzylamin abdestillirt. Als das Benzylamin übergegangen war, zeigte sich in dem Destillationskolben eine nicht unbeträchtliche Menge einer festen Substanz, welche ein Gemisch der beiden Diphenyloxäthylaminbasen darstellte. Die salzsaure Lösung heiss filtrirt, erstarrte gelatinös und nach einigen Tagen war die Gelatine in Krystalle verwandelt, welche sich nach ihrem Aussehen trennen liessen, in das salzsaure Salz der Base vom Schmp. 129—130^0 und in das hexagonale Salz. Aus etwa 20 g Benzylamin hatten sich unter diesen Umständen 1.5 g der gemischten Base gebildet. Wenn schon die Bildung der Base aus Glycocoll bei gewöhnlicher Temperatur durch Monate geht, so findet die Bildung aus Benzylamin noch langsamer statt. Ein Versuch, der 14 Tage gestanden hatte, lieferte dementsprechend nur eine sehr geringe Menge.

Jedenfalls aber steht es fest, dass das Benzylamin im Stande ist mit seiner CH_2 - Gruppe mit Benzaldehyd ein Aldolcondensationsproducte zu geben und ich möchte versuchen, ob nicht noch andere primäre Basen und primäre Alkohole der Condensation fähig sind.

Nun fragt es sich aber endlich: wie entsteht unter den obigen Bedingungen das Benzylamin aus Benzaldehyd und Glycocoll?

Am plausibelsten erscheint die folgende Annahme: In erster Linie bildet sich aus Benzaldehyd, Glycocoll und Natronhydrat der folgende Körper:

$$\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ \dot{C}OOH \end{matrix} + O.CH.C_6H_5 + NaOH = \begin{matrix} CH_2.N:CH.C_6H_5 \\ \dot{C}OONa \end{matrix} + 2H_2O.$$

Dieser Körper condensirt sich mit einem zweiten Molekül Benzaldehyd einerseits zu dem früher beschriebenen Natriumsalz:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH(OH).CH.N:CH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad COONa, \end{matrix}$$

andererseits aber lagert sich derselbe Körper durch die Natronlauge um in:

$$\begin{matrix} CH_2.N:CH.C_6H_5 \\ \dot{C}OONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH:N.CH_2.C_6H_5 \\ \dot{C}OONa \end{matrix}.$$

Dieser letztere Körper aber zerfällt durch Säuren in Glyoxylsäure und Benzylamin; verbleibt er aber mit Benzaldehyd zusammen in alkalischer Lösung, so vermag er in der folgenden Weise zu reagiren.

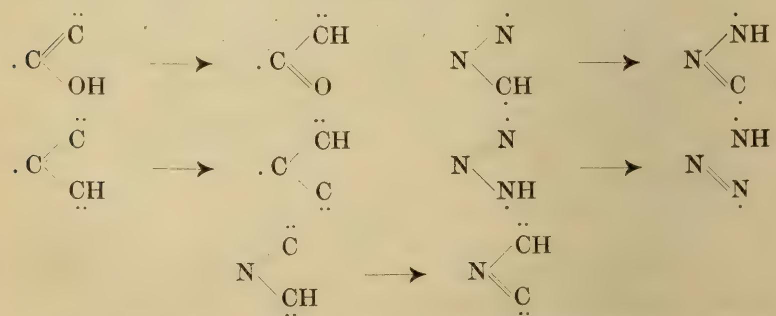
$$\begin{matrix} CH:N.CH_2.C_6H_5 \\ COONa \end{matrix} + C_6H_5.CHO = \begin{matrix} CH(OH).C_6H_5 \\ CH:N.CH.C_6H_5 \\ COONa \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_5.CH.OH \\ C_6H_5.CH.N:CH \\ COONa \end{matrix} + C_6H_5.CHO = \begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ C_6H_5.CH.N:CH.C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH:O \\ COONa \end{matrix}.$$

Der Rest des Glycocolls dürfte also in Form von Glyoxylsäure abgespalten werden, die aber in der alkalischen Lösung bei dem langen Stehen in Oxalsäure und Glycolsäure verwandelt wird. Dieser Annahme entsprechend fand ich in den Mutterlaugen grössere Mengen von Oxalsäure.

Während also bei der Glycocollcondensation die Benzylaminglyoxylsäure zur Condensation gelangt, muss bei der Condensation von Benzylamin und Benzaldehyd die Benzylidenverbindung des Benzylamins in Reaction treten, wodurch auch der Unterschied in der Leichtigkeit der Reaction bedingt zu sein scheint.

Die angenommene Umlagerung ist nach unseren jetzigen Erfahrungen nicht wunderbar, sondern schliesst sich eng an eine Reihe bereits bekannter Umlagerungen an, z. B.:



Ich glaube, man kann diese Umlagerungen durch die allgemeine Formel ausdrücken:



El kann sein C und N, El' C, N und O.

Beide Formen sind isomer mit einander. In gewissen Fällen existiren beide Formen, in anderen dagegen scheint die eine Form nur sehr labiler Natur zu sein und sich im Entstehungszustand in die andere Form umzulagern. Alle diese Gruppen sind analog der Carboxylgruppe constituirt, und entsprechend dieser Analogie in der Constitution findet man auch bei einer grossen Reihe dieser Combinationen mehr oder weniger ausgeprägtem Säurecharakter. Welche der beiden Gruppen die beständigere ist, scheint hauptsächlich von den mit diesen Gruppen verbundenen Radicalen abzuhängen.

Meine weitere Aufgabe wird es sein, zu prüfen, ob sich die angenommene Umlagerung: C : N . CH in CH . N : C noch in anderen Fällen wird beobachten lassen z. B. bei den Condensationsproducten von Aldehyden und primären Basen.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche, sowie die krystallographischen Messungen folgen in Liebig's Annalen.

273. E. Erlenmeyer jun.; Ueber die Spaltung des Isohydrobenzoïns in optisch active Componenten.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Auf Grund der Krystallabbildungen des Isohydrobenzoïns von Bodewig[1]), welche sich in der Abhandlung von Forst und Zincke vorfinden, habe ich früher die Ansicht ausgesprochen, dass sich das Isohydrobenzoïn durch Krystallisation in Rechts- und Links-Krystalle trennen lassen müsse, deren Lösungen dann natürlich optisch activ sein müssten.

Diese Trennung gelingt thatsächlich ohne Mühe, wenn man das Isohydrobenzoïn aus Aether krystallisirt. Die enantiomorphen Krystalle scheiden sich meist getrennt ab und lassen sich centimetergross erhalten, so dass ein Auslesen keine Schwierigkeit macht.

Die ausgelesenen Krystalle zeigten in alkoholischer Lösung die erwartete Rechts- resp. Links-Drehung.

Für die Linksmodification fand ich

$$\alpha_D = 7^0\ 18'$$

Die Rechtsmodification drehte noch etwas schwächer. Auch die Linksdrehung dürfte vielleicht noch erhöht werden können.

Das Isohydrobenzoïn stellt somit den Traubensäuretypus dar, während das Hydrobenzoïn der Mesoweinsäure entspricht.

---

1) Ann. d. Chem. 182, 279.

274. N. Zelinsky: Untersuchungen in der Hexamethylenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 18. Juni.)

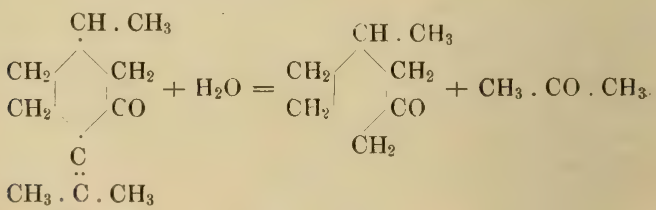
VI. Abhandlung: Ueber Isomerisation von Methylhexamethylen.

Wie ich schon in meiner vorigen Abhandlung[1]) angedeutet, habe erfolgt unter geeigneten Bedingungen auch bei Methylhexamethylen Isomerisation, und das erhaltene isomere Product zeigt nicht mehr den sechsgliedrigen Ring.

Zelinsky u. Generosow[2]) hatten im vorigen Jahre für Methylhexamethylen angegeben: Sdp. 101—102° und $d_{4^0}^{18^0} = 0.7647$. Da jedoch das damals beschriebene Product durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf α-Methylhexamethylenalkohol bei 230° erhalten worden war, so lag nach den bei den Isomerisationserscheinungen des Hexamethylens selbst gemachten Erfahrungen die Befürchtung vor, dass das beschriebene Product kein ganz einheitliches sein könne.

Die erheblichen Schwierigkeiten, welche sich bei der Synthese der α-Methylpimelinsäure[3]) für die Gewinnung von Methylhexamethylen bieten, haben mich veranlasst, nach einem bequemeren Weg zur Darstellung von Methylhexamethylen zu suchen, und wählte ich als Ausgangsproduct β-Methylketohexamethylen.

Wallach[4]) hat kürzlich die interessante Beobachtung gemacht, dass Pulegon, mit Wasser auf 250° im Autoclaven erhitzt, in Aceton und β-Methylketohexamethylen zerfällt. Somit verläuft die Reaction, unter Zugrundelegung der Semmler'schen[5]) Constitutionsformel für Pulegon, nach folgendem Schema:



Meine Versuche haben ergeben, dass man Pulegon im gewünschten Sinne viel einfacher durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure hydrolytisch spalten kann. Das noch heisse Gemisch von 50 g conc. Schwefelsäure mit 10 g Wasser wird auf einmal unter Schütteln zu 50 g Pulegon gegossen. Das Pulegon löst sich sofort auf, die Masse

[1]) Diese Berichte 30, 387.
[2]) Diese Berichte 29, 731.
[3]) Diese Berichte 29, 729.
[4]) Ann. d. Chem. 1896, 338.
[5]) Diese Berichte 25, 3515.

färbt sich dunkler unter bedeutender Wärmeentwickelung. Nach $^3/_4$, höchstens einer Minute wird zu dem Reactionsproduct Wasser zugegossen und mit Wasserdampf destillirt. Lässt man dagegen die Schwefelsäure länger einwirken, so tritt Verharzung ein, und die Ausbeute ist unbedeutend. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Spaltungsproduct wird von der wässrigen Schicht getrennt und letztere nochmals im Wasserdampfstrom behandelt. Alle so erhaltenen Antheile werden vereinigt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und fractionirt.

1) bis 168° noch Aceton enthaltend,
2) 168—170° Hauptfraction,
3) 170—220° Gemisch von Keton und unverändertem Pulegon.

Die letzte Fraction (3) nochmals in der oben beschriebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt, liefert neue Mengen des bei 168—170° siedenden Antheils. Die Ausbeute aus 500 g derartig verarbeiteten Pulegons betrug 240 g bei 168—170° siedenden Productes d. h. ca. 65 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge.

Bei nochmals vorgenommener Fractionirung ging fast die gesammte Menge bei 168—169° über. Der Siedepunkt und das zu $d\ \frac{18^0}{4^0} = 0.9111$ bestimmte specifische Gewicht wiesen darauf hin, dass hier das β-Methylketohexamethylen von Wallach vorlag. Zur Identificirung wurden noch das Semicarbazon, Schmp. 180—181° und das Oxim, Schmp. 42—43° dargestellt. Um das Keton in möglichst reinem Zustande zu erhalten, wurden 100 g desselben mit 70 g salzsaurem Hydroxylamin und 90 g Natriumbicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung in das Oxim übergeführt. Das Oxim wurde fractionirt und siedete bis zum letzten Tropfen ohne Zersetzung bei 216—217°, der Schmelzpunkt des destillirten Oxims hatte sich dabei nicht verändert, 42—43°. Bei 8 mm Druck ist der Sdp. des Oxims 110°[1]).

Durch Erhitzen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure wurde aus diesem das Keton regenerirt; es zeigte den früheren Siedepunkt 168.5—169°. (B = 743 mm).

Drehung des ursprünglichen Ketons 168—169° = + 5° 41′ }
Drehung des Ketons (aus dem Oxim) 168.5—169° = + 5° 43′ } im $^1/_2$ dcm-Rohr.

Hiermit war nachgewiesen, dass schon beim Behandeln von Pulegon mit Schwefelsäure ein reines einheitliches Product erhalten wird.

[1]) Das Oxim des α-Methylhexamethylenketons siedet unter 8 mm Druck bei 108—109°, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst in der Kälte. Sein Semicarbazon schmilzt bei 193—194° unter Zersetzung.

Neuerdings haben Tiemann und Schmidt (diese Berichte 30, 23) den Siedepunkt des β-Methylketohexamethylens von Wallach zu 164° bestimmt; sie schrieben die gefundene Differenz der von ihnen angewandten Reinigungsmethode durch die Natriumbisulfitverbindung zu.

Das erhaltene β-Methylketohexamethylen wurde weiterhin in den zugehörigen Alkohol durch Natrium in wässrig-ätherischer Lösung übergeführt.

Der Alkohol siedet bei 173—174° (B = 750 mm). (Wallach = 175—176°).

Spec. Gew. $d\frac{21^0}{4^0}$ = 0.9137. (Wallach: d = 0.914) } bei 19°.
n_{D^0} = 1.4575. (» n_D = 1.4581) }

Drehung im 1 dcm-Rohr = — 3° 40'.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O$.

Procente: C 73.68, H 12.28.

Gef. » » 73.89, » 12.28.

Dieser Alkohol ist eine wasserhelle, ziemlich dickflüssige Verbindung und viel weniger beweglich, als das Keton.

Durch Erhitzen mit 5 Vol. Jodwasserstoffsäure 1.96 auf dem Wasserbade lässt sich der Alkohol leicht in das Jodid überführen, welches ohne Zersetzung bei vermindertem Druck (30—33 mm) bei 97—99° siedet; bei gewöhnlichem Druck, unter geringer Zersetzung, beträgt der Siedepunkt 201—202°. In ähnlicher Weise wurde auch das Bromid des Alkohols erhalten, welches zwischen 61.5—62° bei 8 mm Druck siedet. Von diesem Product wurde die Analyse gemacht, das specifische Gewicht und das Drehungsvermögen bestimmt:

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}(CH_3)Br$.

Procente: Br 45.19.

Gef. » » 45.44.

Spec. Gew. $d\frac{19^0}{4^0}$ = 1.2789;

[α] im 2 dcm-Rohr = + 5° 45'.

Zur Darstellung des dem β-Methylhexamethylenalkohol entsprechenden Kohlenwasserstoffs wurden verschiedene Wege eingeschlagen:

I. Versuch: 30 g Alkohol, Sdp. 173—174° (B = 750 mm) wurden mit dem 10-fachen Volumen Jodwasserstoffsäure, auf 6 Röhren vertheilt, 8 Stunden lang auf 230° erhitzt, der gebildete Kohlenwasserstoff in üblicher Weise gereinigt und über Natrium fractionirt: (B = 750 mm).

1) 91—93° = 0.2 g; 2) 93—98° = 4 g; 3) 98—102° = 12.5 g;
4) 102—260° = 3.5 g.

Von der Fraction (2) 93—98° wurde das specifische Gewicht bestimmt

$$d\frac{19^0}{4^0} = 0.7657.$$

II. Versuch: 30 g des oben beschriebenen Jodids, (15 g Alkohol entsprechend), wurden mit 6 Volumen Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 8 Stunden lang auf 270° erhitzt. Die Fractionirung des Kohlenwasserstoffs ergab:

1) 93—98° = 3 g; 2) 98—102° = 6 g; 3) 102—260° = 2.5 g,
(B = 750 mm).

Somit war bei der höher gewählten Erhitzungstemperatur eine relativ grössere Ausbeute der niedriger siedenden Fraction 93—98° erzielt worden.

Das spec. Gewicht der Fraction (1) 93—98° = $d\frac{19^0}{4^0} = 0.7571$ gefunden.

III. Versuch: Der Kohlenwasserstoff vom I. Versuch vom Sdp. 93—98° und vom spec. Gewicht 0.7657 wurde mit Jodwasserstoffsäure auf 270° 7 Stunden lang erhitzt, um zu erfahren, ob der Kohlenwasserstoff selbst dabei der Isomerisation unterliegt. Aus 4 g dieses Kohlenwasserstoffs resultirten 3 g vom Sdp. 93—98° (Haupttheil 94—96°) von geringerem spec. Gewicht und zwar: $d\frac{19^0}{4^0} = 0.7582$.

Analyse: Ber. für $C_n H_{2n}$.

Procente:	C 85.72	H 14.28.	
Gef. »	» 85.76,	» 14.19.	

Aus dem Versuch III geht hervor, dass die erneute Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf den Kohlenwasserstoff aus Versuch I die Reaction im Sinne des zweiten Versuches weiterführt, worauf das erniedrigte spec. Gewicht hinweist (0.7582 gegen 0.7657). Ausserdem ist zu bemerken, dass unter diesen Bedingungen keine hoch siedenden Condensationsproducte gebildet werden.

IV. Versuch. Die Fraction 98—102° wurde mit Jodwasserstoffsäure 10 Stunden lang auf 280—300° erhitzt; 5 g der in Arbeit genommenen Menge ergaben bei der Fractionirung: 1) 93—95° ca. 1 g, 2) 95—97° = 3 g, 3) 97—99° — weniger als 1 g. Auch hier konnten keine Condensationsproducte von höherem Siedepunkt nachgewiesen werden. Das specifische Gewicht der Hauptfraction 95—97° wurde zu: $d\frac{19^0}{4^0} = 0.7605$ bestimmt.

Die gleich siedenden Fractionen aus den vorbeschriebenen Versuchen wurden zusammen nochmals einer Destillation unterworfen; es resultirten:

1) 94 — 97° = 3.5 g	. . . . . .	$d\frac{19^0}{4^0} = 0.7571$
2) 97 — 98 = 3.5 »	. . . . . .	$d\frac{20^0}{4^0} = 0.7621$
3) 98 — 99 = 2 »	. . . . . .	$d\frac{20^0}{4^0} = 0.7637$
4) 99—101 = 10 »	. . . . . .	$d\frac{20^0}{4^0} = 0.7660$
5) 101—105 = 2 »	. . . . . .	$d\frac{18^0}{4^0} = 0.7681$
6) 105—260 = 5 »		

Mit steigendem Siedepunkt ist auch ein Wachsen des specifischen Gewichtes bemerkbar. Der augenfällige Unterschied zwischen den specifischen Gewichten der Fractionen 1 und 2 liess vermuthen, dass der Antheil 93 — 97° ein Gemisch vorstellen müsse, in dem ein Kohlenwasserstoff mit geringerem specifischen Gewichte vorwaltet; aus diesem Grunde wurden beide Fractionen einer nochmaligen Trennung unterworfen:

Erhalten:

1) 93—96 . . . . . $d\frac{19^0}{4^0} = 0.7564$; $n_D = 1.4176$ (bei 18°)

2) 96—97 . . . . . $d\frac{19^0}{4^0} = 0.7620$; $n_D = 1.4197$ »

Berechnet für C_nH_{2n}.	gefunden für:	
C 85.72 pCt.	1) 93—96° C 85.66 pCt.	2) 96—97° C 85.67 pCt.
H 14.28 »	H 14.39 »	H 14.29 »

Weiterhin wurden auch die übrigen vorher aufgeführten Fractionen analysirt:

Berechnet für C_nH_{2n}.	gefunden für die bis 99° siedenden Antheile (vereinigte 97 - 98° und 98 - 99°)	gefunden für Fraction: 99-101°
C 85.72 pCt.	C 85.75 pCt.	C 85.50 pCt.
H 14.28 »	H 14.32 »	H 14.14 »

Von den Fractionen 93—96° und 96—97° wurde die Dampfdichte nach Victor Meyer bestimmt:

1) 93—96° d = 3.59
2) 96—97 d = 3.6

Ber. für $C_7H_{14} = 3.4$.

Aus diesen Resultaten lässt sich schliessen, dass die erhaltenen, niedrig siedenden Fractionen nicht nur eine gleiche empirische Formel besitzen, sondern auch gleiches Molekulargewicht haben und somit Isomerisationsproducte des Methylhexamethylens vorstellen. Gegen Bromdämpfe sind alle Fractionen indifferent, in welchem Verhalten sich die cyclische Natur dieser Kohlenwasserstoffe äussert.

Lässt man auf die Fraction 99—101° Brom bei Gegenwart von Bromaluminium einwirken, so bildet sich leicht und sofort ein Bromid (Pentabromtoluol) in charakteristischen seidenglänzenden Nädelchen, die, aus Benzol umkrystallisirt, bei 280—281° schmelzen.

Dagegen zeigen die niedrig siedenden Fractionen, in gleicher Weise mit Brom behandelt, ein abweichendes Verhalten, auf das ich später zurückkommen werde.

Aus den mitgetheilten Versuchen zur Darstellung des Methylhexamethylens geht hervor, dass durch Reduction des Alkohols oder dessen Jodids mit Jodwasserstoffsäure stets das Auftreten von Isomerisationsproducten bedingt ist. Selbst die höher siedenden Antheile, zwischen 98—102° siedend, können nicht als einheitlicher Kohlenwasserstoff angesehen werden. Obwohl sie leicht in Pentabromtoluol übergeführt werden können, enthalten sie doch in gewisser Menge, durch Fractionirung nicht abzuscheidende Producte der Isomerisation[1]). Um daher zu einem völlig einheitlichen, chemisch individuellen Kohlenwasserstoff zu gelangen, musste ein Weg eingeschlagen werden, bei dem eine Isomerisation nach Möglichkeit ausgeschlossen war, und habe ich als solchen die Reduction des Bromids von β-Methylhexamethylenalkohol durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gewählt. 30 g Bromid in alkoholischer Lösung und granulirtes Zink wurden unter Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung mit concentrirter Salzsäure allmählich versetzt. Nach mehrtägiger Einwirkung schied sich der gebildete Kohlenwasserstoff als ölige Schicht ab, welche auf Wasserzusatz grösser wurde. Das geschiedene, mit Chlorcalcium getrocknete und über Natrium fractionirte Reactionsproduct siedete zwischen:

$$100.2 - 100.4^0 \ (B = 747 \text{ mm})$$
$$\text{corr. Sdp.} = 101^0.$$

Niedriger siedende Fractionen waren gar nicht entstanden; dagegen wurde eine weit über 101° siedende Fraction erhalten, welche sich als noch unverändertes Bromid erwies.

Der Kohlenwasserstoff (C_7H_{14}), Sdp. 101° ist gegen Bromdämpfe völlig indifferent. Die Dampfdichte wurde zu D = 3.56 gegen 3.4 (nach der Theorie) gefunden.

Das specifische Gewicht $d\frac{20^0}{4^0} = 0.7694$.

$$n_D = 1.4243 \text{ bei } 19^0.$$

Verhalten des β-Methylhexamethylenjodids zu Bromaluminium.

Durch Einwirkung von Bromaluminium auf das Jodid des β-Methylhexamethylenalkohols lässt sich der Kohlenwasserstoff gleichfalls in völlig reinem Zustande erhalten. Die Reaction erfolgt bei

[1]) Das Gleiche lässt sich auch von dem Eingangs erwähnten, von Zelinsky und Generosow beschriebenen Methylhexamethylen (Sdp. 101—102°) annehmen.

gewöhnlicher Temperatur, das Bromaluminium löst sich rasch in dem Jodid auf, es tritt reichliche Abscheidung von Jodkrystallen ein, und die gleichzeitig auftretende Jodwasserstoffsäure wirkt reducirend auf das Jodid ein. Wahrscheinlich entsteht hierbei zuerst eine Doppelverbindung, deren Zusammensetzung vielleicht eine ähnliche ist, wie sie von Gustavson bei der Einwirkung von Bromaluminium auf Aethylen, die Bromide der gesättigten Alkohole und auf verschiedene Fractionen von Naphta gefunden worden ist. Gustavson[1]) giebt dieser Verbindung die Formel $AlBr_3 . C_4H_8$. Als beständige Begleiterscheinung der Reaction ist das Auftreten von Grenzkohlenwasserstoffen anzusehen.

Nach dem Erscheinen der Arbeiten von Gustavson sind im Laboratorium von L. Meyer[2]) einige Jodide von gesättigten Alkoholen in ihrem Verhalten zu Chloraluminium untersucht worden; es ist dabei die Möglichkeit einer Darstellung von Grenzkohlenwasserstoffen nachgewiesen worden. Die Einwirkung von Bromaluminium auf Jodide ist bisher kaum studirt worden; wie der untersuchte Fall zeigt, verläuft die Reaction ziemlich analog, und bin ich gegenwärtig mit einer eingehenden Untersuchung des Verhaltens von Bromaluminium gegen Jodide der Polymethylenkohlenwasserstoffe beschäftigt.

Die Entstehung des Kohlenwasserstoffs C_7H_{14} bei Einwirkung von Bromaluminium auf β-Methylhexamethylenjodid lässt sich folgendermaassen erklären:

1. $AlBr_3 . 3C_6H_{10}(CH_3)J = AlBr_3 . 3C_6H_9(CH_3) + 3HJ$
2. $3C_6H_{10}(CH_3)J + 3HJ = 3C_6H_{11}(CH_3) + 3J_2$.

In der ersten Phase bildet sich eine Doppelverbindung, aus welcher sich drei Molekeln Jodwasserstoff abscheiden. Diese wirken im Entstehungszustand reducirend auf die zweite Hälfte des in Reaction genommenen Jodids unter Jodabscheidung ein; somit ist nur aus der Hälfte Bildung von Kohlenwasserstoff zu erwarten. Das nach dieser Methode gewonnene Methylhexamethylen siedet constant bei:

$$100-100.4^0 \ (B = 743 \text{ mm}), \text{ corr. } 101^0.$$

Aus 26 g Jodid wurden 3 g des reinen Kohlenwasserstoffs erhalten, die gleichzeitig auftretenden, höher siedenden Antheile ($102-230^0$) stellen Condensationsproducte vor (etwa 8 g).

$$d\frac{14^0}{4^0} = 0.7693.$$

$$n_D = 1.4243 \text{ bei } 18^0.$$

Analyse: Ber. für C_7H_{14}.

Procente: C 85.72, H 14.28,

Gef. » » 85.82, » 14.23.

[1]) Diese Berichte **14**, 2619.

[2]) Diese Ber. **26**, 2070 und **27**, 2766; Köhnlein ibid. **16**, 560; Kluge, Ann. d. Chem. **282**, 214.

Somit ist diese Verbindung völlig identisch mit dem bei der Reduction des Bromides mit Zink und Salzsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff.

Diese Reaction mit Bromaluminium bewirkt auch bei einer Temperatur von 100° keine Isomerisation im Sinne einer Veränderung des sechsgliedrigen Systems, worauf ich an dieser Stelle besonders hinweisen möchte. Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid bildet sich aus diesem Kohlenwasserstoff ausserordentlich leicht ein Bromirungsproduct vom Schmp. 281—282° (Pentabromtoluol). Methylhexamethylen und 1.3-Dimethylhexamethylen[1]) auf einem Wege gewonnen, der die Möglichkeit einer Isomerisation so gut wie ausschliesst, zeigen die folgenden Constanten, die ich hiermit zusammenstelle:

Methylhexamethylen, C_7H_{14}	1.3-Dimethylhexamethylen, C_8H_{16}
Sdp. = 101° (corr.)	Sdp. = 120° (corr.)
$d_{4^0}^{20^0}$ = 0.7694	$d_{4^0}^{20^0}$ = 0.7687
n_D = 1.4243 bei 19°	n_D = 1.4234 bei 20°.

Die Identität des hier beschriebenen Methylhexamethylens mit dem durch Synthese aus α-Methylpimelinsäure erhaltenen Product wurde im Parallelversuch noch in nachstehender Weise festgestellt:

α-Methylhexamethylenalkohol[2]) wurde in das Jodid (Sdp. 196—197° unter geringer Zersetzung) verwandelt und letzteres eine eine Stunde lang mit Bromaluminium im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Die äusseren Erscheinungen waren die gleichen wie oben beschrieben; der abgeschiedene Kohlenwasserstoff siedete bei 100—102°. Durch Brom bei Gegenwart von Bromaluminium konnte er gleichfalls leicht in Pentabromtoluol vom Schmp. 281—282° übergeführt werden.

Auf Grund der hier angeführten Versuchsresultate und früherer theoretischer Erörterungen (Baeyer'sche Spannungstheorie) bezüglich der Isomerisation des Hexamethylens[3]) könnte die Vermuthung ausgesprochen werden, dass Methylhexamethylen sich zu einem fünfgliedrigen Ring isomerisirt d. h. zu Dimethylpentamethylen. In der That zeigen das synthetisch von Zelinsky und Rudsky[4]) dargestellte Dimethylpentamethylen und das isomerisirte Methylhexamethylen nur wenig von einander abweichende Constanten:

[1]) Anmerkung: In meiner 1. Abhandlung »Versuch einer Synthese von Naphtenen«, diese Berichte **28**, 780, habe ich 1.3-Dimethylhexamethylen durch Reduction des entsprechenden Jodids mit Zink und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten.

[2]) Diese Ber. **29**, 731.

[3]) Diese Ber. **30**, 387.

[4]) Diese Ber. **29**, 403.

Dimethylpentamethylen	isomerisirtes Methylhexamethylen Dimethylpentamethylen?
Sdp. = 94° (corr.)	Sdp. = 93—96°
$d_{4^0}^{20^0}$ = 0.7543	$d_{4^0}^{19^0}$ = 0.7564
n_D = 1.4130 bei 20°	n_D = 1.4176 bei 17°.

Fast ebenso leicht wie Dimethylpentamethylen wird das isomerisirte Methylhexamethylen von rauchender stickoxydfreier Salpetersäure oxydirt, während das Methylhexamethylen (101°) in dieser Salpetersäure sich nur bei längerem Stehen löst.

Dieses verschiedene Verhalten gegenüber der Einwirkung von rauchender stickoxydfreier Salpetersäure ist schon früher[1]) von mir als unterscheidendes Charakteristicum zwischen sechs- und fünfgliedrigen Methylenringen erwähnt worden, jedoch muss hervorgehoben werden, dass bei Einwirkung von absoluter Salpetersäure (durch Destillation im Vacuum von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure 1.4 erhalten) dieser charakteristische Unterschied fortfällt, indem eine solche Säure fast ebenso rasch Hexamethylen- wie Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe oxydirt.

Versuche, welche gegenwärtig in meinem Laboratorium im Gange sind, haben gezeigt, dass auch 1.3-Dimethylhexamethylen beim Erhitzen auf 300° mit Jodwasserstoffsäure einer Isomerisation unterliegt. Der hierbei entstehende Kohlenwasserstoff hat bei unveränderter cyclischer Natur ein geringeres spec. Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt, als das 1.3-Dimethylhexamethylen.

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, das alle bisher von mir beschriebenen synthetischen Polymethylen-Kohlenwasserstoffe eine relativ grosse Beständigkeit besitzen, indem die Reduction in keinem einzigen Falle bis zur Sprengung des Ringes zur offenen Kette hat geführt werden können.

Bei einzelnen Theilen dieser Arbeit habe ich mich der werthvollen Mithilfe des Hrn. A. Generosow erfreut für welche ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

[1]) Diese Ber. 30, 389.

275. N. Zelinsky: Ueber Semicarbazone cyclischer Ketone.

(Eingegangen am 18. Juni.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

Schon längere Zeit beschäftigt mich die Frage, ob die Möglichkeit von stereochemischen Isomerieverhältnissen bei den einfachsten von mir synthetisch gewonnenen cyclischen Verbindungen vorliegen könne. Da die Siedepunkte eventuell stereoisomerer Körper sich kaum von einander unterscheiden würden, mussten die cyclischen Ketone in krystallisirbare Derivate übergeführt werden, und erst diese auf den Charakter der Isomerie der Ausgangsketone hin untersucht werden.

Da Hydroxylamin nicht mit allen cyclischen Ketonen krystallisirbare Oxime liefert, so wählte ich zur Untersuchung das Condensationsproduct dieser Ketone mit Semicarbazid. Dieses charakteristische Reagens auf Ketone ist bekanntlich von Thiele in Vorschlag gebracht worden.

Zunächst galt es, festzustellen, inwiefern die Isomerie in der Constitution von Ketonen verschiedener Cyclen in den ihnen entsprechenden Semicarbazonen zum Ausdruck kommen würde.

Die folgenden Ketone sind von mir in Semicarbazone übergeführt worden: Ketohexamethylen, β-Methylketopentamethylen, α-Methylketohexamethylen, Ketoheptamethylen (Suberon), $\alpha\alpha$-Dimethylketopentamethylen (aus sym. α-Dimethyladipinsäure), $\alpha\alpha$-Dimethylketohexamethylen (aus sym. α-Dimethylpimelinsäure), $\alpha\alpha$-Diäthylketopentamethylen (aus sym. α-Diäthyladipinsäure) und $\alpha\alpha$-Diäthylketohexamethylen (aus sym. α-Diäthylpimelinsäure).

Die Bildung aller dieser Semicarbazone erfolgt ausserordentlich leicht bei Einwirkung der wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat auf die Ketone bei gewöhnlicher Temperatur. Ich habe jegliche Erwärmung bei diesem Process zu vermeiden gesucht und auch unter Ausschluss von Alkohol gearbeitet.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

20 g Semicarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat wurden in 60 g Wasser gelöst. Dieses Reagens hat sich als am geeignetsten erwiesen; es wurde in etwas überwiegendem Quantum zu der entsprehenden Menge des Ketons gebracht. Beim Schütteln begann alsbald in der Kälte Abscheidung der in Wasser schwer löslichen Semicarbazone. In Fällen, wo, wie beim $\alpha\alpha$-Diäthylketopentamethylen, eine solche nicht sofort erfolgt, genügte es einige Tropfen acetonfreien Methylalkohols zuzufügen, um die alsbaldige Abscheidung einzuleiten. Die erhaltenen Verbindungen wurden grösstentheils aus reinem Methylalkohol umkrystallisirt und stellten alsdann analysenreine Producte

dar. In Folgendem gebe ich eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte der von mir dargestellten Semicarbazone sowie der von anderen Forschern neuerdings erhaltenen:

Semicarbazone von:

1.	Ketohexamethylen	Schmp.	166—167°	
2.	β-Methylketopentamethylen . .	»	184—185°	
3.	α-Methylketohexamethylen. . .	»	193—194°	(unter Zersetzung)
4.	β-Methylketohexamethylen[1]) . .	»	180—181°	
5.	β-Methylketohexamethylen[2]) . .	»	191—192°	
6.	γ-Methylketohexamethylen[2]) . .	»	199°	
7.	Ketoheptamethylen (Suberon) .	»	163—164°	
8.	αα-Dimethylketopentamethylen I . . (stereoisomer)	»	190—191°	
9.	αα-Dimethylketopentamethylen II . . (stereoisomer)	»	184—185°	(unter Zersetzung)
10.	γ-Aethylketohexamethylen? [3]) .	»	175—176°	
11.	αα-Dimethylketohexamethylen I . . . (stereoisomer)	»	197—198°	unter Zersetzung
12.	αα-Dimethylketohexamethylen II . . . (stereoisomer)	»	183—184°	unter Zersetzung
13.	αα-Diäthylketopentamethylen. .	»	196—197°	
14.	αα-Diäthylketohexamethylen . .	»	168—169°	

Man kann nicht behaupten, dass die Schmelzpunkte in der hier aufgeführten Reihe sich besonders scharf unterscheiden; mitunter sind sie sogar fast gleich, wie zum Beispiel beim Semicarbazon von β-Methylketopentamethylen, αα-Dimethylketopentamethylen II und αα-Dimethylketohexamethylen II.

Selbst das Semicarbazid des Acetons schmilzt bei 186 — 187° [4]), d. h. bei einer Temperatur, welche in den Grenzen der Schmelzpunkte der Semicarbazone von cyclischen Ketonen liegt. Man könnte daraus folgern, dass das Semicarbazid bei seinen Verbindungen mit Ketonen verschiedenen Charakters und von verschiedener Constitution — Condensationsproducte liefert, in denen die individuellen Eigenschaften der Ketone von dem allgemeinen Charakter des Semicarbazids mehr oder weniger absorbirt und nivellirt werden.

Trotzdem sind die gefundenen Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten der aufgeführten stereoisomeren Modificationen doch so beträchtlich, dass eine Unterscheidung möglich ist.

---

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. **289**, 338 aus Pulegon.

[2]) Einhorn, ibid. **295**, 182, 186 aus β- und γ-Methylpimelinsäure erhalten durch Reduction von Dibrommeta- und Dibromparacresotinsäuren.

[3]) Francesconi, Atti Acc. d. Linc. 1896 II. 216. Die Constitution des Ketones ist noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt.

[4]) Thiele, diese Berichte **27**, 32.

Die beiden stereoisomeren Semicarbazone aus $\alpha\alpha$-Dimethylketopentamethylen wurden erhalten, indem die beiden stereoisomeren symmetrischen Dimethyladipinsäuren[1]) getrennt für sich zu den entsprechenden Ketonen verarbeitet wurden; die stereoisomeren Semicarbazone des $\alpha\alpha$-Dimethylketohexamethylens gelang es in folgender Weise zu trennen. Das ursprüngliche analysenreine Keton (vom Sdp. 173 — 176°) aus beiden symmetrischen Dimethylpimelinsäuren [2]) wurde in Oxim verwandelt, das resultirende Gemisch durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol in zwei Verbindungen zerlegt:

α) Oxim . . . . . Schmp. 118—119° [2])
β) Oxim . . . . . » 63—67° [2])

aus diesen wurden die zugehörigen Ketone regenerirt und mit Semicarbazid behandelt.

Aus dem Oxim Schmp. 118—119° resultirte das Semicarbazon Schmp. 183—184°
» » » » 63—67° » » » » 197—198°

Das erstere Semicarbazon wird in harten, prismatischen Nadeln, das zweite in krystallinischen Schüppchen erhalten. Beide sind in heissem Methylalkohol ziemlich schwer löslich. (Ein Semicarbazon des $\alpha\alpha$-Dimethylketohexamethylens vom Schmp. 196° ist neuerdings von Kipping [3]) beschrieben worden, ebenso ein Oxim vom Schmp. 118—119°).

Ich lasse hier die Analysen der von mir erhaltenen Semicarbazone und Oxime folgen:

Analysirter Körper	Berechnet für		Gefunden
	Formel	N pCt.	N pCt.
Semicarbazon v. Ketohexamethylen	$C_7H_{13}N_3O$	27.09	26.95
» » β-Methylketopentamethylen . .			27.10
» » α-Methylketohexamethylen . .	$C_8H_{15}N_3O$	24.84	24.97
» » Ketoheptamethylen (Suberon)			25.28
» » $\alpha\alpha$-Dimethylketopentamethylen I			24.84
» » » II			24.80
Semicarbazon v. $\alpha\alpha$-Dimethylketohexamethylen I	$C_9H_{17}N_3O$	22.95	23.32
» » » II			23.04
α) Oxim von $\alpha\alpha$-Dimethylketohexamethylen I	$C_8H_{15}NO$	9.93	10.2
β) » » » II			9.88
Semicarbazon von $\alpha\alpha$-Diäthylketopentamethylen	$C_{10}H_{19}N_3O$	21.32	21.48
» » $\alpha\alpha$-Diäthylketohexamethylen	$C_{11}H_{21}N_3O$	19.91	20.08

---

[1]) Zelinsky, diese Berichte **24**, 3997.

[2]) Diese Berichte **24**, 4004 und **28**, 781. Dortselbst habe ich auch ein Oxim, vom Schmp. 104—105° beschrieben, das als Gemisch der beiden Stereoisomeren zu betrachten ist.

[3]) Kipping, Chem. News **75**, 44; Chem. Centr.-Bl. 1897, 372.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche über stereoisomere Ketone und ihre Derivate in der Penta- und Hexa-Methylenreihe lasse ich demnächst folgen.

Schon jetzt möchte ich aber nicht unterlassen, den Herren Studirenden B. Borkenhagen und E. Poliansky für das rege Interesse zu danken, mit dem sie mir bei der Ausführung eines Theiles dieser Arbeit behilflich gewesen sind.

Berichtigungen.

Jahrgang **30**, Heft 1, S. 110 im Titel lies: **»ungesättigte organische Verbindungen«** statt »gesättigte organische Verbindungen«.

» **30**, Heft 4, S. 391, Z. 5—6 v. o. lies:

I. **71—74°** statt I. 91—94°
II. **74—100°** statt II. 94—100°.

» **30**, Heft 8, S. 991, Z. 16 v. o. lies: **»$C_8H_7NO_5$«** statt $C_8H_9NO_5$

» **30**, » 8, » 991, » 17 v. o. lies: **»7.10«** statt 7.03.

» **30**, » 8, » 993, » 7 v. o. lies: **»55.27«** statt 54.27.

» **30**, » 8, » 995, » 7 v. o. lies: **»$C_{22}H_{14}N_2O_6$«** statt $C_{22}H_{14}N_2O_9$.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 28. Juni 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das auswärtige Mitglied Herrn Dr. Ossian Aschan aus Helsingfors, welcher der Sitzung beiwohnt.

Der Vorsitzende theilt darauf mit, dass einer soeben ihm zugegangenen Nachricht zufolge Herr

P. SCHÜTZENBERGER

in Paris gestorben ist. In den Kreisen unserer Gesellschaft werde — wenn der Verstorbene auch nicht zu ihren Mitgliedern gehörte — sein Tod im Andenken an seine wissenschaftlichen Leistungen lebhaft beklagt werden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn.:

Pohl, Prof. Dr. J., Prag;
Nefgen, Dr. A., Schieffer, H., Bonn;
Kuylenstjerna, Dr. K. G., Stockholm;
Karlowa, H., Schmidt, W. F., Heidelberg;
Franz, G., Walker, P. H., Gillet, P., Berlin;
Dimroth, Dr. O., Meisenheimer, J., Gräter, A., Schleber, J., München;
Stiegel, R., Leipzig;
Lüttgen, G., Godesberg;
Clarke, Th., Poppelsdorf-Bonn;

Thyssen,
Bourcart, E., } Bonn;
Jansen, J.,
Haga, Dr. T.,
Redlich, B., } Charlottenburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Kenrick, Dr. F. B., 209 Johnstreet, Toronto (Canada) (durch J. H. van 't Hoff und F. Tiemann);

Barendracht, Dr. H. P., Nederlandsche Spiritusfabrik,
Wys, Dr. J. J. A., Nederlandsche Oliefabrik, } Delft (durch L. Aronstein und S. Hoogewerff);

Baldwin, G. H., 161 S. Madison Ave., Pasadina, Californien (durch J. Stillman und G. Richardson);

Hesse, Dr. A., Gustav Adolfstr. 40, Leipzig (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Noerr, Wilh., Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule, Karlsruhe (durch C. Engler und R. Scholl);

Brahm, Carl, Elsasserstr. 46 II, Berlin N (durch H. Thierfelder und E. Wörner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

788. Béhal, A. Traité de chimie organique d'après les theories modernes. Tome II. Paris 1897.

876. Pictet, Amé. La constitution chimique des alcaloïdes végétaux. Paris 1897.

877. Burgmann, Arthur. Petroleum und Erdwachs. II. Aufl. Wien, Pest, Leipzig 1897.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

276. W. Nernst: Die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 24. Mai 1897.]

Der ehrenvollen Aufforderung des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft, aus dem Gebiete der Elektrochemie hier Einiges vorzutragen, möchte ich in der Weise zu entsprechen suchen, dass ich über den gegenwärtigen Stand der Frage nach dem chemischen Mechanismus der elektrolytischen Zersetzung wässriger Lösungen referire.

Anfangs des Jahrhunderts bereits entdeckte man den klassischen elektrolytischen Process, die Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff; bald begann man diese Zersetzung als secundär aufzufassen, indem man das Wasser als Nichtelektrolyten behandelte, und die Gase durch die elektrolytische Zerlegung des gelösten Stoffes sich entstehend dachte. Neuerdings, seitdem man viele Gründe dafür gefunden hat, dass auch das Wasser — ich erinnere an die Arbeiten von Ostwald, Arrhenius, besonders auch an den von van 't Hoff hier vor einigen Jahren gehaltenen Vortrag — sich in Ionen, nämlich in das Wasserstoffion und das Hydroxylion, spaltet, neigte man wiederum der Annahme einer primären Zersetzung zu.

Dank der Theorie des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissociation sind wir in der Lage, bestimmtere Vorstellungen zu entwickeln. Das leitende Princip lässt sich einfach so formuliren: Wir schreiben den freien Ionen alle Eigenschaften der elektrisch-neutralen Moleküle zu, und denken uns darüber sich superponirend die Wirkungen, die von ihrer elektrischen Ladung herkommen.

Sofort erhalten wir ein Bild von der elektrolytischen Auflösung oder Ausfällung von Metallen. In Fig. 1 bezeichnen die nach rechts zeigenden ausgezogenen Pfeile das Expansionsbestreben der gelösten Ionen, gemessen nach den wohlbekannten Gesetzen des osmotischen Druckes, denen die Ionen wie die gewöhnlichen Moleküle gehorchen. Das Metall wird mehr oder weniger im Wasser löslich sein; die nach links zeigenden, im Metall M gezeichneten Pfeile sollen uns den Lösungsdruck seiner Grösse nach angeben. Ueberwiegt, wie in der Figur, die zweite Kraft, so gehen Ionen des Metalls in Lösung, und

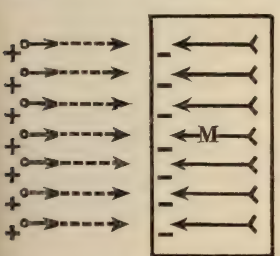


Fig. 1.

nun tritt die Eigenthümlichkeit dieser Molekülgattung in ihr Recht, die durch die elektrische Ladung bedingt ist. Durch den erwähnten Uebertritt bekommt die Lösung einen Ueberschuss an positiver Elektricität, das Metall bleibt negativ geladen zurück, und es wird auf die Ionen eine elektrostatische Kraft ausgeübt, deren Grösse durch die punktirten Pfeile gegeben sei. Gleichgewicht tritt ein, wenn osmotische + elektrische Kraft = Lösungskraft geworden ist. Führen wir dem Metall positive Elektricität zu, so wird das Gleichgewicht gestört, das Metall geht in Lösung; bei umgekehrter Stromesrichtung fällt es aus (Elektrolyse). Für die Potentialdifferenz ε zwischen Metall und Lösung ergiebt sich, wenn wir die eben dargelegten Erscheinungen rechnerisch verfolgen[1]),

$$\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n} \ln \frac{P}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

(R die Gasconstante, T absolute Temperatur, n chemischer Werth der Metallionen, P Lösungstension des Metalls, p osmotischer Druck).

Schreiben wir (1) in der Form

$$\frac{RT}{n} \ln p + \varepsilon = \frac{RT}{n} \ln P,$$

so erkennen wir, dass in obiger Gleichung in der That osmotische Kraft + elektrische Kraft = Lösungskraft gesetzt ist.

Wenn ε in Volt ausgedrückt werden soll, so beträgt R $0,860 \cdot 10^{-4}$; setzen wir T = 291 (= 273 + 18) und führen Brigg'sche Logarithmen ein, so wird (für Zimmertemperatur)

$$\varepsilon = \frac{0.0576}{n} \, {}^{10}\log \frac{P}{p}.$$

Wenn P>p, so lädt sich, wie bemerkt, die Lösung positiv, das Metall negativ, und ε sucht in einem geschlossenen Kreise einen Strom zu erzeugen, der vom Metall zur Lösung, d. h. im Sinne der stärksten Kraft, der Lösungstension, fliesst. Je kleiner wir p machen, um so grösser wird ε und zwar wächst ε in arithmetischer Progression, wenn p in geometrischer abnimmt. Verringern wir p, oder was dasselbe bedeutet, die Ionenconcentration auf den zehnten Theil, so nimmt ε um $\frac{0.0576}{n}$ Volt zu; bei Silber z. B., wo n = 1, um 0.0576, bei Kupfer, wo n = 2, um 0.0288 Volt u. s. w. Man sieht also, dass ε gegen nicht allzu grosse procentische Aenderungen der Ionenconcentration ziemlich unempfindlich ist, und für Ueberschlagsrechnungen kommt es meistens wenig darauf an, ob z. B. die Concentration der

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie 4, 129 (1889). Wegen weiterer Literatur vergl. mein Referat über Berührungselektricität, Beilage zu Wiedemann's Ann. 58, Heft 8 (1896).

Ionen des Elektrodenmetalls normal oder zehntelnormal ist. Wenn $P < p$ ist, so gilt das in diesem Absatz Gesagte natürlich mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Haben wir ferner eine Elektrode, die bei ihrer elektrolytischen Auflösung Anionen liefert, wie eine mit Chlor beladene Platinelektrode, so tritt ebenfalls, während alle anderen Betrachtungen ungeändert bleiben, ein Zeichenwechsel ein; die Potentialdifferenz dieser Elektrode beträgt also

$$\varepsilon = -\frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p},$$

worin P den elektrolytischen Lösungsdruck des betreffenden Metalloïds (z. B. des Chlors), p den osmotischen Druck der Ionen in der Lösung (z. B. der Chlorionen) und n wieder den chemischen Werth bedeutet.

Man bezeichnet passend Elektroden, die Kationen bezw. Anionen bei ihrer elektrolytischen Auflösung entsenden, als solche erster bezw. zweiter Art; wegen des Wechsels des Vorzeichens ist es wichtig, hier streng zu unterscheiden.

Combiniren wir zwei verschiedene Elektroden, so erhalten wir ein galvanisches Element. Betrachten wir als Beispiel ein Daniellelement, das wir etwa aus Kaliumnitrat als Elektrolyt[1]) combiniren, dem wir dort, wo es das Zink bespült, ein Zinksalz, dort, wo es das Kupfer bespült, ein Kupfersalz zusetzen, so finden wir für seine elektromotorische Kraft die Gleichung

$$E = \frac{RT}{2}\left(\ln \frac{P_1}{p_1} - \ln \frac{P_2}{p_2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

und man sieht, dass E, abgesehen von den Lösungstensionen, durch den osmotischen Druck der Kupferionen p_2 und Zinkionen p_1 bedingt wird; jedoch ist, wie schon oben bemerkt, für nicht zu grosse Aenderungen der Ionen-Concentrationen die Aenderung von E ziemlich klein. Anders aber, wenn wir durch chemische Mittel jene Grössen ganz ungeheuer, d. h. um viele Zehnerpotenzen ändern.

Für das Verständniss der elektrolytischen Zersetzung ist gerade letzterer Punkt sehr wesentlich, und ich möchte daher einen einfachen Versuch anstellen, der uns dies Verhalten verdeutlichen soll, um so lieber, als die Erscheinungen, die wir gleich beobachten werden, von dem Altmeister der Elektrochemie, Prof. Hittorf in Münster[2]), vor einigen Jahren näher untersucht worden sind. Die

[1]) Wir bringen dadurch die an sich geringen Potentialdifferenzen zwischen den beiden Lösungen völlig zum Verschwinden.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 10, 593 (1892).

Kraft des Daniellelements muss nach obiger Formel steigen, wenn wir p_2 vergrössern, sie muss sinken, wenn wir p_1 sehr klein machen; wenn es gelingt, $\frac{p_1}{p_2}$ grösser, als $\frac{P_1}{P_2}$ zu machen, so wechselt E sein Zeichen, und der Strom muss im Daniellelement anstatt vom Zink zum Kupfer vom Kupfer zum Zink fliessen. Nun können wir in der That mit Hülfe chemischer Reagentien Ionenconcentrationen äusserst klein machen, und zwar entweder, indem wir die Ionen in Gestalt eines schwerlöslichen Salzes ausfällen, oder aber, indem wir sie mit anderen Ionen zu neuen complexen Ionen zusammentreten lassen. Auf beide Methoden hat ja bekanntlich Ostwald[1]) hingewiesen. So können wir die Kupferionen sehr weitgehend aus der die Kupferelektrode bespülenden Lösung entfernen, indem wir Cyankalium hinzufügen und es gelingt in der That, auf diesem Wege p_2 so klein zu machen, dass die Pole des Elementes ihr Zeichen wechseln; man sieht, dass nach Hinzufügen einer starken Cyankaliumlösung zum Kupferpol der Galvanometerausschlag sein Zeichen wechselt (Versuch).

Nun wollen wir unserer eigentlichen Fragestellung uns nähern und die Vorgänge betrachten, die bei der Elektrolyse einer Lösung sich vollziehen. Ein Blick auf Fig. 1 lehrt, dass die positiven Ionen — wir betrachten etwa die Kathode — nur dann aus der Lösung heraustreten können, wenn auf sie eine grössere Kraft wirkt, als die Lösungskraft, genau so wie auch elektrisch neutrale Moleküle nicht eher aus der Lösung auszukrystallisiren im Stande sind, als bis ihr osmotischer Druck grösser geworden ist, als derjenige einer gesättigten Lösung.

Der Abscheidung des Ions aber können wir, im Gegensatz zu der der elektrisch neutralen Moleküle, zu Hülfe kommen, wenn wir elektrische Kraft einwirken lassen, — dies ist das eigentliche Wesen der Elektrolyse — und wir kommen sofort zu dem Resultat, dass zur Abscheidung jedes Ions eine bestimmte elektromotorische Kraft nöthig ist, deren Grösse $\frac{R.T}{n} \ln \frac{P}{p}$ beträgt, die also um so grösser ist, je grösser die Lösungstension, und je kleiner der osmotische Druck der betreffenden Ionen ist. Da nun aber gleichzeitig immer an der Kathode, wie an der Anode die Elektrolyse vor sich gehen muss, so erhalten wir die zur Ausführung einer Elektrolyse nöthige Gesammtkraft E aus der Summe der Kräfte, die zur Abscheidung des Kations und des Anions erforderlich sind, es wird also:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

[1]) Lehrbuch d. allgem. Chemie, zweite Aufl., II, S. 878 (1893).

Elektrolysiren wir mit unangreifbaren Elektroden, so müssen an der Kathode die Kationen, an der Anode die Anionen in Freiheit gesetzt werden, und P_1 bedeutet daher die Lösungstension der Kationen, P_2 diejenige der Anionen; bei angreifbaren Elektroden kann der Uebertritt der Elektricität von Lösung zu Elektrode auch auf andere Weise erfolgen (z. B. kann eine Kupferanode sich lösen u. dgl.).

Haben wir nun aber verschiedene Arten von Anionen und Kationen gleichzeitig in Lösung, ein Fall, der immer eintritt, wenn wir mit wässrigen Lösungen operiren, in denen neben den Ionen des gelösten Stoffes auch die Ionen des Wassers vorhanden sind, so wird die Elektrolyse dann von statten gehen können, wenn die elektromotorische Kraft E, die man hier passend als Zersetzungsspannung bezeichnet, gross genug geworden ist, um eine der vorhandenen Kationarten und eine der vorhandenen Anionarten abzuscheiden. Auf diesen Punkt nachdrücklich hingewiesen, ihn im Anschluss an ältere Versuche von Helmholtz, Berthelot u. A. experimentell eingehend durchgearbeitet zu haben, das ist das grosse Verdienst, das sich Le Blanc[1]) um die Theorie der elektrolytischen Zersetzung erworben hat; Le Blanc zeigt also, dass die von mir für die galvanische Stromerzeugung eingeführten Begriffe und Formeln ohne Weiteres auch auf das umgekehrte Phänomen, die Elektrolyse, zu übertragen sind, und legte damit den Grund zur osmotischen Theorie der Elektrolyse. Dieser Forscher hat auch gleichzeitig mannigfache wichtige Anwendungen seines Satzes gemacht.

So war es denn z. B. möglich[2]), durch die Anwendung verschiedener Spannungen eine Methode zur elektrolytischen Trennung verschiedener Metalle zu gründen; nicht die Stromdichte also ist es, die primär für den elektrolytischen Process maassgebend ist, sondern die Spannung an den Elektroden.

Le Blanc zeigte ferner, dass häufig die Ionen des Wassers leichter herausgehen, als die der gelösten Stoffe, und in diesem Falle haben wir eine primäre Wasserzersetzung. So gehen nach Le Blanc bei der Elektrolyse des Kaliumhydroxyds an der Anode die Hydroxylionen heraus, an der Kathode nicht die Kaliumionen, sondern trotz ihrer äusserst geringen Concentration die Wasserstoffionen, deren Lösungstension ja sehr viel kleiner ist, als die des Kaliums: bei der Elektrolyse der Schwefelsäure gehen an der Kathode die Wasserstoffionen heraus, die hier ja allein in Frage kommen, an der Anode

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 299 (1891); **12**, 333 (1892).

[2]) Dies zeigte bereits M. Kiliani (1883); die weitere Ausführung dieses Gedankens übernahm auf Anregung von Le Blanc H. Freudenberg, Zeitschr. phys. Chem. **12**, 97 (1893).

scheidet sich jedoch nicht das Radical der Schwefelsäure, sondern das Hydroxylion ab, weil es leichter seine negative Ladung abzugeben im Stande ist. Zu Gunsten seiner an sich einleuchtenden Auffassung konnte Le Blanc mannigfache experimentelle Thatsachen anführen, in erster Linie den Nachweis, dass man zur Elektrolyse der verschiedensten Säuren und Basen, nämlich aller derer, wo Knallgas auftritt, stets der gleichen elektromotorischen Kraft (1.68 Volt) bedarf. Zur Elektrolyse der Salzsäure sind nur 1.3 Volt erforderlich, hier entsteht ja aber kein gewöhnliches, sondern Chlorknallgas u. s. w. Bei der Elektrolyse vieler Salze, wie z. B. Kaliumsulfat, wo der Effekt schliesslich ja auch eine Wasserzersetzung ist, werden die Verhältnisse dadurch complicirter, dass die Kathodenlösung alkalisch, die Anodenlösung sauer wird, wodurch an der Kathode die Concentration der Wasserstoffionen, an der Anode die der Hydroxylionen sich sehr verringert. Da diese Aenderungen des Titers von der Gestalt der Elektroden und anderen Factoren abhängen, so verliert hier der Le Blanc'sche Zersetzungspunkt infolge der erwähnten secundären Aenderungen der Zusammensetzung der Lösung seine einfache Bedeutung, er hängt hier von mehr zufälligen Factoren, wie Diffusion, Convectionsströmen infolge Concentrationsänderungen u. dgl. ab. Ich möchte es überhaupt als eine wichtige Regel für das elektrochemische Arbeiten bezeichnen, dass man nach Möglichkeit vermeide, sogen. neutrale Lösungen zu elektrolysiren, weil man sich dadurch nur unbestimmte Verhältnisse schafft, und fast stets unberechenbare, ja häufig ganz zufällige Factoren hineinbringt.

Eine Schwierigkeit stellt sich jedoch dieser Auffassung entgegen. Um z. B. Salzsäure zu elektrolysiren, gebrauchen wir mindestens 1.3 Volt; lassen wir in der Gaskette Chlor und Wasserstoff umgekehrt zu Salzsäure sich vereinigen, so muss die gleiche Spannung entstehen, was die Erfahrung in der That, wie Le Blanc zeigte, in diesen und in anderen Fällen bestätigt. Da wir aber zur Zersetzung wässriger Lösungen in Wasserstoff und Sauerstoff 1.68 Volt gebrauchen, so müsste nach den dargelegten Principien umgekehrt ein Strom mit der elektromotorischen Kraft 1.68 Volt erhalten werden, wenn wir Wasserstoff und Sauerstoff in der Gaskette in Wasser zurückverwandeln. Wie die sehr sorgfältigen auf Ostwalds Veranlassung von Smale angestellten Versuche beweisen, erhält man jedoch nur 1.08 Volt, und zwar konnte Smale gleichzeitig durch thermodynamische Rechnung den sichern Nachweis führen, dass dieses der maximale Werth ist, den man bei der Bildung von Wasser

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14. 577 (1894).

aus Wasserstoff und Sauerstoff, beide Gase unter Atmosphärendruck gedacht, erhalten kann. Le Blanc neigte zu der Annahme, dass die obige Differenz dadurch zu erklären sei, dass der abgeschiedene und primär von der Anode gelöste Sauerstoff im Zustande starker Uebersättigung sich befinde, ehe er gasförmig entweicht.

Da die Versuchsanordnung, die Le Blanc im Anschluss an vorher erwähnte ältere Versuche ausgearbeitet hat, für die Untersuchung elektrochemischer Processe überhaupt von der allergrössten Bedeutung zu werden verspricht, so möchte ich sie kurz beschreiben, in der Form, wie sie besonders einfach und genau scheint. Ein Stromkreis wird gebildet aus einem empfindlichen Galvanometer, einer in bekannter Weise zu variirenden elektromotorischen Kraft und der Zersetzungszelle. Man misst die Stromintensitäten, die wachsenden elektromotorischen Kräften entsprechen, und trägt sie sich am einfachsten graphisch auf. Um sich eine bequem variable Spannung zu verschaffen, schliesst man einen Accumulator oder ein anderes hinreichend constantes Element in einen Messdraht, von dem man durch einen Gleitcontact beliebige Spannungen abnimmt, die man in einer geeigneten Weise misst, am bequemsten mit Hülfe eines constant angeschalteten Präcisionsvoltmeters. Als Zersetzungszelle benutzte Le Blanc ein Gefäss, das zwei kleine, in Glas eingeschmolzene Platinspitzen als Elektroden enthielt. Man kann sich leicht überzeugen, dass auf diesem Wege der Zersetzungspunkt von Basen und Säuren sich übereinstimmend und recht scharf zu 1.68 Volt ermitteln lässt. Von meinen Schülern sind die Versuche von Le Blanc und Smale sorgfältig wiederholt werden; auch wir haben gefunden, dass man hier deutliche und genaue Resultate findet.

Mit der Annahme, dass die Differenz von 1.68—1.08 Volt durch Uebersättigungserscheinungen zu erklären ist, scheint die überraschende Schärfe dieses Zersetzungspunktes schwierig in Einklang zu bringen, und wir haben im Göttinger Institut neuerdings diese Frage, die ja doch für unsere Auffassung der elektrolytischen Wasserzersetzung von grösster Bedeutung ist, weiter zu verfolgen gesucht. Thatsächlich zeigte sich dann auch bald, dass hier offenbar noch andere Vorgänge mitspielen. Arbeitet man mit zwei kleinen Platinelektroden, so werden die Erscheinungen ziemlich verwickelt. Aber man gelangt zu einfachen und übersichtlichen Resultaten, wenn man eine grössere constante Elektrode mit einer kleinen Platinspitze combiniert. In diesem Falle wird der Strom wesentlich durch die Polarisation an der kleinen Platinspitze bedingt, und man hat so ein Mittel, die an der Anode und Kathode sich abspielenden Processe gesondert nach der erwähnten Methode zu untersuchen. Dies Verfahren dürfte genauer sein, als ein anderer von Le Blanc, der

die Wichtigkeit der erwähnten Trennung durchaus klar erkannt hat, bereits eingeschlagener Weg[1]).

Die beistehenden Curvenzeichnungen veranschaulichen die Resultate, die Hr. Glaser[2]), der sich dieser Untersuchung mit grossem experimentellen Geschick unterzog, in dem von mir geleiteten Institut nach dieser Versuchsanordnung erhalten hat. Fig. 2 zeigt die

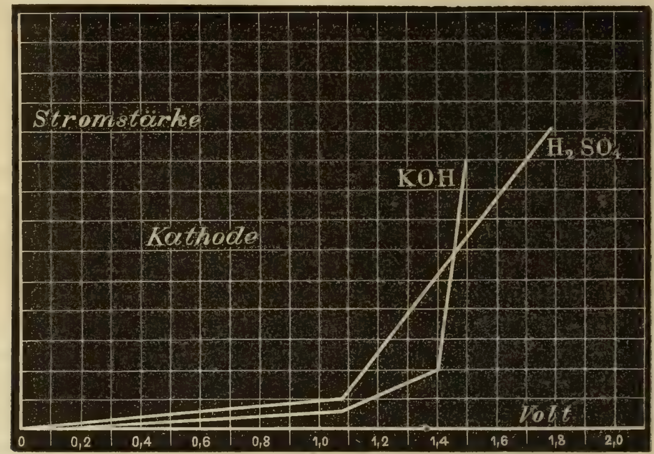


Fig. 2.

kathodische Polarisation der Platinspitze in normaler Schwefelsäure; als Anode diente ein grosses, platinirtes, mit O_2 beladenes Platinblech. Wir erkennen deutlich einen Knick bei 1.08 Volt; und es ist also in der That möglich, mit 1.08 Volt Wasserstoff und Sauerstoff zu erhalten, wenn wir dem abzuscheidenden Sauerstoff eine grosse platinirte Elektrode zur Verfügung stellen; bei Benutzung von Kalilösung ist dies bereits schwieriger, der an der gleichen Stelle befindliche Knick ist viel weniger ausgeprägt. Offenbar ist im zweiten Fall der Knick deshalb viel weniger scharf, weil Schwefelsäure sehr viele, Kalilauge aber ungeheuer wenige Wasserstoffionen enthält; so kommt es denn auch, dass wir im ersteren Falle mit 1.1 Volt eine deutliche H_2-Entwickelung an der als Kathode dienenden Platinspitze erhalten, nicht aber im letzteren.

Betrachten wir nunmehr die anodische Polarisation (Fig. 3); als Kathode verwenden wir hier passend eine grosse mit H_2 beladene Platinelektrode. Sowohl bei Kali, wie auch, allerdings nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten, bei Schwefelsäure finden wir bei 1.08 Volt

[1]) l. c. S. 335 (1892).

[2]) Näheres darüber cf. die demnächst erscheinende Inaugural-Dissertation.

einen deutlichen Knick; einen zweiten, viel ausgeprägteren aber bei 1.68 Volt, dem Zersetzungspunkt von Le Blanc.

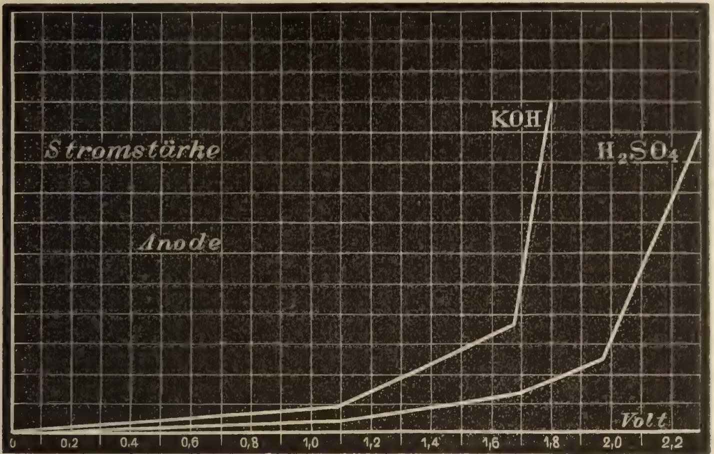


Fig. 3.

Hierdurch wird uns die Vermuthung nahe gelegt, dass die beiden Knicke verschiedenen elektrochemischen Processen entsprechen, dass also bei den Kräften von 1.08 und 1.68 Volt an der Anode verschiedene Ionen ausgefällt werden. In der Natronlauge kennen wir als negative Ionen nun aber nur die Hydroxylionen. Sollte also bei den bisherigen Betrachtungen etwa ein Ion ausser Acht gelassen sein?

Eine früher einmal von meinem Freunde Küster gesprächsweise geäusserte Vermuthung, dass nämlich das Wasser als zweibasische Säure aufzufassen, demgemäss neben der bekannten Dissociation in Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen noch eine zweite

$$\overset{-}{OH} = \overset{=}{O} + \overset{+}{H} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

in wenn auch äusserst geringem Grade anzunehmen sei, scheint plötzlich ein neues Licht über diese Frage zu werfen. Wenn das Sauerstoffion in Wasser vorhanden ist, so muss ihm nach unsern Formeln auch ein Zersetzungspunkt zukommen. Sollte etwa einer der Knicke beim Kaliumhydroxyd dem $\overset{--}{O}$-Ion, der andere dem $\overline{OH}$-Ion entsprechen? Suchen wir diese Vermuthung näher zu prüfen; im Kaliumhydroxyd sind wenig $\overset{--}{O}$-Ionen, $\overline{OH}$-Ionen jedoch in ausserordentlich grosser Menge vorhanden. Demgemäss können wir wohl nicht umhin, den ersten unscharfen Knick den $\overset{--}{O}$-Ionen, den zweiten

ausserordentlich scharfen den $\overset{-}{O}H$-Ionen zuzuschreiben. Bei Schwefelsäure sind $\overset{--}{O}$-Ionen nur ganz ungeheuer wenig, $\overset{-}{O}H$-Ionen immerhin mehr, jedoch, wie bekannt, absolut genommen auch nur in sehr geringer Zahl vorhanden; entsprechend sind beide Knicke (Fig. 3) erheblich unschärfer.

Die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft der Gaskette und dem von Le Blanc gefundenen Zersetzungspunkt für Säuren und Basen ist nun leicht verständlich. Bei der Gaskette ist das mit Sauerstoff beladene Platinblech eine bezüglich der $\overset{--}{O}$-Ionen reversible Elektrode, gerade wie eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte $\overset{+}{H}$-Ionen abzugeben im Stande ist. Bei der Elektrolyse aber wird bis zum Ausscheiden der OH-Ionen elektrolysirt, weil die $\overset{--}{O}$-Ionen ihrer geringen Menge willen zu langsam heraustreten.

Diese Betrachtungsweise ist einer einfachen, weiteren experimentellen Prüfung fähig. Polarisiren wir die Platinspitze kathodisch, so müssen zunächst die Wasserstoffionen herausgehen. Steigern wir die Spannung hinreichend, so werden auch die Kaliumionen herausgetrieben werden müssen. Fig. 2 zeigt die hier von Hrn. Glaser beobachteten Erscheinungen. Bei 1.08 Volt ist der schon besprochene erste Knick, welcher der Abscheidung der H-Ionen entspricht. Bei 1.40 Volt setzt deutlich ein neuer Vorgang ein, hier scheidet sich also Kalium, wahrscheinlich in Form einer Kalium-Wasserstoff-Legirung, ab.

Behandeln wir Schwefelsäure nach den gleichen Methoden, so haben wir nur einen kathodischen Zersetzungspunkt zu erwarten, welcher der Abscheidung der Wasserstoffionen entspricht; aber an der Anode ist geradezu eine Fülle von Zersetzungspunkten vorherzusehen, einer für das $\overset{--}{O}$-Ion, ein zweiter für das $\overset{-}{O}H$-Ion, ein dritter für das $\overset{--}{SO_4}$-Ion, ein vierter für das $\overset{-}{HSO_4}$-Ion. Thatsächlich hat Hr. Glaser alle diese Zersetzungspunkte nachweisen können; in Fig. 3 ist deutlich derjenige für das $\overset{--}{O}$-Ion, $\overset{-}{O}H$-Ion, $\overset{--}{SO_4}$-Ion der Reihe nach zu erkennen; derjenige für das $\overset{-}{HSO_4}$-Ion ist nur in sehr concentrirten Lösungen nachweisbar.

In der nachstehenden kleinen Tabelle — ihre genauere Feststellung und ihre Erweiterung für die wichtigsten bekannten Ionen scheint eine Aufgabe von der grössten Bedeutung zu sein — sind einige Zahlenangaben zusammengestellt, an die ich einige Bemerkungen knüpfen möchte.

Zersetzungsspannungen
für normale Concentrationen.

ε_1 (Kationen)	ε_2 (Anionen)
$\overset{+}{Ag}$ — 0.78	$\overset{-}{I}$ 0.52
$\overset{++}{Cu}$ — 0.34	$\overset{-}{Br}$ 0.94
$\overset{+}{H}$ 0.0	$\overset{--}{O}$ 1.08*
$\overset{++}{Pb}$ + 0.17	$\overset{-}{Cl}$ 1.31
$\overset{++}{Cd}$ + 0.38	$\overset{-}{OH}$ 1.68*
$\overset{++}{Zn}$ + 0.74	$\overset{--}{SO_4}$ 1.9
	$\overset{-}{HSO_4}$ 2.6

Diese Zahlen (vergl. Formel 3) beziehen sich auf Normalconcentration der Ionen; eine Verminderung der Concentration um eine Zehnerpotenz erhöht nach unseren früheren Betrachtungen (S. 1548) die Werthe um $\frac{0.058}{n}$ Volt, (n = Zahl der Ladungen oder chemischer Werth des Ions). Die Lösungstension des Wasserstoffs ist null gesetzt; da wir ja immer Anode und Kathode haben, so kann zu allen obigen Zahlen ein beliebiges, aber gleiches additives Glied hinzugefügt werden, d. h. über einen Werth dürfen wir willkürlich verfügen. Die Werte für $\overset{--}{O}$ und $\overset{-}{OH}$ (mit einem * bezeichnet!) beziehen sich auf eine Lösung von normaler Concentration der Wasserstoffionen. Um $\overset{--}{O}$, wie auch um $\overset{-}{OH}$ aus normaler $\overset{-}{OH}$-Concentration abzuscheiden, gebrauchen wir 0.8 Volt weniger, um $\overset{+}{H}$ aus der gleichen Lösung in Freiheit zu setzen, 0.8 Volt mehr, als in saurer Lösung, wie es sich aus der in diesen Fällen bekannten Concentration der Ionen des Wassers berechnen lässt.

Aus den obigen Zahlen lassen sich eine Reihe wichtiger Schlüsse ziehen. So können wir zunächst die Zersetzungsspannungen aller Ionencombinationen sofort angeben. Zinkbromid z. B. bedarf zur Zersetzung 0.94 + 0.74 = 1.68 Volt, wenn sich die Ionen daselbst in Normalconcentration befinden. Die Zersetzung der Salzsäure erfordert 1.31 + 0 = 1.31 Volt, u. s. w. Wir ersehen, dass es leicht möglich ist, Silber von Kupfer elektrolytisch zu trennen, weil die Differenz ihrer Lösungstensionen fast 0.5 Volt beträgt; aber auch die elektrolytische Trennung des Jodes vom Brom, und des Broms vom Chlor scheint principiell ausführbar. Die elektrolytische Zersetzung von Jodsilber in normaler Lösung würde nach obigen Zahlen nicht nur keine Kraft erfordern, sondern wir würden im Gegentheil bei der Zersetzung 0.26 Volt gewinnen (0.52 — 0.78 = — 0.26). Jodsilber ist ja aber wegen seiner ungeheuer geringen Löslichkeit in Wasser in solchen

Concentrationen nicht zu erhalten, ja wir können aus obigen Zahlen schliessen, dass das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Jodsilber äusserst schwerlöslich sein muss, eine Schlussweise die natürlich leicht zu verallgemeinern ist.

Nunmehr erscheint auch die Wasserzersetzung in einem neuen, ich möchte sagen versöhnlicheren Lichte. Um bereits mit Kräften, die den Zersetzungspunkt wenig überschreiten, eine flotte Elektrolyse zu erhalten, müssen wir dafür sorgen, dass sowohl die Anionen wie Kationen, die sich abscheiden sollen, in grösserer Concentration vorhanden sind. Die $\ddot{O}$-Ionen kommen nun in allen wässrigen Lösungen in gar zu minimaler Menge vor, als dass sie hier in Betracht zu ziehen wären; eine Lösung ferner, die gleichzeitig Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen in grösserer Menge enthält, ist ebenfalls wegen der geringen Dissociation des Wassers nicht herzustellen. Sowohl eine saure, wie eine neutrale Lösung gebraucht nach obiger Tabelle 1.68 Volt, um an der Anode die Hydroxyl-, an der Kathode die Wasserstoff-Ionen zur Abscheidung zu bringen. Allein in einer sauren Lösung haben wir sehr wenig Hydroxylionen, in einer alkalischen sehr wenig Wasserstoffionen, so dass mit Kräften, die 1.68 Volt wenig übersteigen, eine flotte Elektrolyse nicht möglich ist. Bei Anwendung von Schwefelsäure sind wir demgemäss auf die Abscheidung der Waserstoffionen und der SO_4-Ionen angewiesen, d. h. wir gebrauchen factisch 1.95 V. Bei der Elektrolyse von Kalilauge müssen wir oberhalb des anodischen Knicks (Fig. 3) operiren, um eine stürmische Elektrolyse zu erzielen, d. h. wir gebrauchen thatsächlich $1.4 + 0.6 = 2.0$ Volt. Wir müssen also zwar Le Blanc vollkommen darin zustimmen, dass eine primäre Wasserzersetzung möglich ist, aber die Einschränkung hinzufügen, dass in praxi die Wasserzersetzung wohl fast immer zum guten Theil secundär, d. h. im Sinne der älteren Auffassung, verläuft.

Gewohnt ist man seit langem, chemische Schlüsse aus der galvanischen Spannungsreihe der Metalle zu ziehen, die wir in obiger Tabelle wiederfinden, und die hiernach ihren quantitativen Ausdruck in den Lösungstensionen bezw. den dadurch bestimmten Zersetzungsspannungen, findet; keineswegs aber ist zu schliessen, dass nun immer etwa das Kupfer vom Zink ausgefällt werden muss. Vielmehr ist die Ionenconcentration, wie schon mehrmals betont, ein zweiter ausschlaggebender Factor, und grade der oben erwähnte Versuch mit dem Daniellelement beweist uns ja, dass bei geeigneten Versuchsbedingungen auch umgekehrt das Zink vom Kupfer reducirt werden kann.

Aehnliche Schlüsse lassen sich nun aber anch aus den Zersetzungsspannungen der Anionen ziehen; so ist bekannt, dass Brom aus der Lösung von Jodiden das Jod, Chlor aus der Lösung von Bromiden das Brom rasch und sehr weitgehend auszufällen imstande ist, (wie

weitgehend, ist übrigens nach den dargelegten Prinzipien leicht aus den Lösungstensionen zu berechnen). Wir haben hier bekanntlich die einfachen Reactionen:

$$Br_2 + 2\,\overset{-}{J} = J_2 + 2\,\overset{-}{Br};$$

$$Cl_2 + 2\,\overset{-}{Br} = Br_2 + 2\,\overset{-}{Cl}.$$

Wir sehen ferner, dass Chlor imstande sein muss, aus saurer Lösung Sauerstoff zu entwickeln, nicht aber Brom oder gar Jod. Bekannt ist aber auch, dass die Entwickelung von Sauerstoff durch Chlor äusserst langsam vor sich geht, im grossen Gegensatz zu der Geschwindigkeit, mit der das Chlor dem Brom seine negativen Ladungen zu entziehen imstande ist. Dies wird uns nach dem Früheren nicht wunder nehmen; muss sich doch das Chlor, um in den Ionenzustand überzugehen, an das nur in ungeheuer geringer Menge vorräthige $\overset{=}{O}$ wenden, denn das relativ viel zahlreicher vertretene $O\overset{-}{H}$-Ion, das nach Abgabe seiner negativen Ladung ja ebenfalls eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff liefern würde, hält in saurer Lösung seine Ladung um mehr als 0.3 Volt fester, als das Chlorion.

Die Durcharbeitnng der zahlreichen, hier bekannten Nebenreactionen, besonders die Bildung von Hypochloriden und Chloraten, nach den hier dargelegten Gesichtspunkten scheint eine lohnende Aufgabe zu sein, bereits die Aufnahme der Zersetzungscurven verspricht mancherlei neue Anhaltspunkte zu liefern. Offenbar steht die Methode, aus der Zersetzungsspannung (d. h. elektrolytischen Lösungstension) Schlüsse auf die elektrochemischen Processe zu ziehen, in völliger Analogie zu dem bekannten Verfahren, aus Löslichkeitscurven oder Dampfspannungscurven die Bildung von Hydraten, Doppelsalzen und dergl. nachzuweisen, wofür ja besonders die Untersuchungen von Roozeboom und von van't Hoff so zahlreiche Beispiele erbracht haben.

Eine der interessantesten Reactionen ist die Wasserzersetzung durch Metalle unter Entwickelung von Wasserstoff; die Bedingung dieses Vorgangs können wir sofort aus Fig. 1 ablesen, indem wir nur eine kleine Ergänzung uns hingefügt denken. Die daselbst gezeichneten elektrischen Kräfte wirken natürlich nicht nur auf die Ionen des betr. Metalles, sondern auch auf alle anderen etwa vorhandenen positiven Ionen, z. B. auch auf die Wasserstoffionen, die ja in jeder wässrigen Lösung vorhanden sind. Die Abscheidung der Wasserstoffionen muss erfolgen, sobald osmotischer Druck der Wasserstoffionen und der elektrostatische Zug die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs von Atmosphärendruck zu überwinden vermag, d. h. es muss $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ oder $\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} > \frac{P_2}{p_2}$ sein, worin sich der Index

1 auf das Metall, 2 auf den Wasserstoff bezieht, und n_1 den chemischen Werth des betreffenden Metalles bezeichnet.

Demgemäss sehen wir, dass für die Wasserzersetzung günstig sind:

1. grosser osmotischer Druck der Wasserstoffionen;
2. grosser elektrostatischer Zug, also grosse Lösungstension des Metalles und kleiner osmotischer Gegendruck der Ionen dieses Metalles.

Kalium zersetzt das Wasser stürmisch unter allen Umständen infolge seiner ganz ungeheuer grossen, elektrolytischen Lösungstension, weil wir weder den osmotischen Druck der Wasserstoffionen klein, noch denjenigen der Kaliumionen gross genug machen können, um seine Auflösung zu verhindern. — Zink besitzt hinreichende Lösungstension, um in sauren Lösungen das Wasser zu zersetzen, aber es wird hierzu unfähig, wenn wir die Concentrationen der Zinkionen gross, die der Wasserstoffionen klein machen, also etwa Zink in eine neutrale Lösung von Zinksulfat tauchen. In stark alkalischen Lösungen vermag es wiederum lebhaft das Wasser zu zersetzen, trotzdem darin die Concentration der Wasserstoffionen ausserordentlich klein ist, weil hier infolge Bildung von Zinkaten die Concentration der Zinkionen einen ganz ausserordentlich kleinen Betrag annimmt. — Quecksilber entwickelt trotz seiner kleinen Lösungstension in stark salzsaurer Lösung Wasserstoff, weil hier die Concentration der Wasserstoffionen gross, die der Quecksilberionen wegen der durch die grosse Menge der Chlorionen vergrösserten Schwerlöslichkeit des Quecksilberchlorürs sehr klein ist. — Kupfer, dessen Ionen, wie wir vorhin sahen, von Cyankalium ungeheuer stark addirt werden, liefert in solcher Lösung trotz ihres Alkalititers stürmisch Wasserstoff, wenn wir das Kupfer mit Platindraht umwickeln.

Man ersieht aus Fig. 1, dass bei der Auflösung der Metalle die positiven Metallionen und die positiven Wasserstoffionen an einander vorbei wandern müssen; in der starken elektrostatischen Abstossung dieser gleichartig geladenen Ionen dürfte der Grund der vielfach beobachteten Erscheinung einer Passivität liegen, wie sie reines Zink oder Kupfer im soeben erwähnten Versuch zeigen. Durch Umwickeln mit Platindraht und dergl. ermöglicht man, wie schon de la Rive 1830 richtig bemerkte, häufig erst den Eintritt der Reaction, indem man so zur Entstehung von Localströmen Gelegenheit giebt — gleichzeitig der durchsichtigste Fall von Katalyse und vielleicht auch typisch für das Wesen dieser Erscheinung überhaupt.

Die oben dargelegten Bedingungen der Wasserstoffentwickelung durch Metalle sind nun ohne Weiteres auf die elekrolytische Abscheidung der Metalle zu übertragen, wie ja überhaupt rein

chemische und elektrochemische Betrachtungen sich fortwährend zu ergänzen haben. Wenn $\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} < \frac{P_2}{p_2}$, wird das Metall, wenn $\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} > \frac{P_2}{p_2}$, wird der Wasserstoff leichter elektrolytisch abgeschieden. Zur galvanischen Abscheidung der Metalle ist also 1. die Concentration der Metallionen möglichst gross, 2. diejenige der Wasserstoffionen möglichst klein zu machen. Nun ist in wässrigen Lösungen die Concentration der H-Ionen derjenigen der Hydroxylionen umgekehrt proportional; also muss man das Product der Concentration von Metallionen und Wasserstoffionen möglichst gross wählen. Hier ist nun aber nach den bekannten Gesetzen der Löslichkeit eine Grenze durch die Löslichkeit der Hydroxyde der Metalle gesteckt; wenn es also auf keine Weise gelingen will, aus wässrigen Lösungen das Aluminium oder Magnesium abzuscheiden, so ist der Grund hierin nicht allein in der grossen Lösungstension dieser Metalle, sondern auch in der Schwerlöslichkeit ihrer Hydroxyde zu suchen. Diese Bemerkung, die principiell sehr wichtig erscheint, machte Herr Glaser (Näheres darüber findet sich in seiner demnächst erscheinenden Dissertation).

An den Elektroden treten die Elemente oder Radicale ihrer elektrischen Ladung beraubt auf, und ihre Affinitäten, die im Ionenzustande durch ihre elektrischen Ladungen, im Zustande des gelösten nichtdissociirten Moleküls durch die anderen Componenten gesättigt waren, werden verfügbar. Besonders häufig ist hier die Aneinanderlagerung zweier abgeschiedener Ionen; 2Cl liefern Cl_2, 2H liefern H_2, 2HSO_4 liefern Ueberschwefelsäure $H_2S_2O_8$ (Auffassung von F. W. Küster), der bekanntlich neuerdings von Elbs eingehend untersuchte Fall, 2KCO_3 liefern nach von Hansen und Constam[1]) überkohlensaures Kalium $K_2C_2O_6$. Zahlreiche andere sogenannte secundäre Reactionen, d. h. chemische Einwirkung der ihrer Elektricität beraubten Ionen, können vor sich gehen. Hierauf beruht die Anwendung der Elektrolyse zur Ausführung von Oxydation, Reduction, Chlorirung u. s. w., welche Methoden neuerdings in den Händen von Gattermann, Elbs, Loeb u. a. mancherlei wichtige Resultate geliefert haben[2]).

Ein Punkt hat vielleicht bisher nicht die Beachtung gefunden, die er verdient. Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht, oder die Concentration, mit der es sich löst, hängt lediglich von der Spannung ab, mit der man elektrolysirt; mit anderen Worten, man kann die active Masse (im

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 137 und 445 (1897).

[2]) Vergl. darüber besonders die Zusammenstellung von Loeb. Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 293.

Sinne des Gesetzes der chemischen Massenwirkung von Guldberg und Waage) in ganz beliebiger Weise durch Anwendung verschiedener polarisirender Kräfte variiren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen. Es kann demgemäss nicht zweifelhaft sein, dass man z. B. bei der Herstellung organischer Präparate auf elektrochemischem Wege alle möglichen Stufen der Chlorirung wesentlich durch Variationen der Spannung wird erzielen können. Freilich wächst ja die Stromdichte, auf die man eher zu achten pflegt, mit der Spannung und steht mit dieser Grösse daher in enger Beziehung, aber sie hängt doch auch noch von der Form der Elektroden und dem specifischen Widerstand des benutzten Elektrolyten ab und kann demgemäss keineswegs als das Maass der Fähigkeit eines Stromes, zu chloriren, oxydiren, reduciren u. s. w. angesehen werden.

Leider kann ich auf die sehr beachtenswerthen thermischen Begleiterscheinungen der Elektrolyse hier nicht eingehen; betonen möchte ich nur, dass die neuesten Untersuchungen von H. Jahn, dem wir ja bekanntlich eine Reihe meisterhafter Arbeiten über die Benutzung des Eiscalorimeters zur Messung elektrochemischer Wärmetönungen verdanken, u. A. die Verwendbarkeit der Thomson'schen Formel, den Peltiereeffect der Metalle betreffend, zur Berechnung der Wärmeerscheinungen an den Elektroden sichergestellt haben[1]). Aus den Temperaturcoëfficienten der Lösungstensionen können wir also die Wärmeeffecte an den Elektroden nach den bekannten thermodynamischen Formeln ähnlich berechnen, wie der Temperaturcoëfficient der Dampfspannung oder Löslichkeit die Verdampfungswärme bezw. Lösungswärme liefert. — Zusammenfassend dürfen wir also wohl sagen, dass ähnlich, wie die Kohlrausch'schen Ionenbeweglichkeiten für die Leitfähigkeit, die Ueberführung, die elektromotorischen Kräfte im Innern einer Lösung maassgebend sind, so die Lösungstensionen der Ionen (oder die daraus mit Hülfe der Gasgesetze berechenbaren Zersetzungsspannungen) die Vorgänge an den Elektroden bedingen, sowohl was galvanische Stromerzeugung, wie elektrolytische Abscheidung und die thermischen Begleiterscheinungen anlangt.

Zum Schluss aber möchte ich nicht unterlassen, kurz auf eine grosse Lücke aufmerksam zu machen, die unserem Wissen auf dem Gebiete der Elektrolyse noch anhaftet. Wir lassen die Ionen sich an den Elektroden abscheiden, wie aber geben sie ihre elektrische Ladung ab? Wir betrachteten die Einwirkung von gelöstem Chlor auf Bromionen, wie bewerkstelligt sich hier der Uebergang der elek-

[1]) Zeitschr. f. physikalische Chemie 18, 399 (1895).

trischen Ladung vom Bromion auf das Chloratom? Betrachten wir den Gleichgewichtszustand, der sich bei der letzterwähnten Reaction einstellt, kinetisch — eine Betrachtungsweise, die ja bekanntlich beim Weg ins Unbekannte fast stets der Leitstern war — so sind wir gezwungen, einen fortwährenden Austausch der elektrischen Ladungen anzunehmen, in der Weise, dass unaufhörlich die Elektricität von dem Chlor- auf das Brom-Atom und umgekehrt übergeht. Aber drängt sich uns da nicht die Ueberzeugung auf, dass die elektrischen Ladungen wenigstens zeitweise eine selbstständige Existenz zu führen imstande sind, oder können die elektrischen Elementaratome nicht auch für sich bestehen, ohne an die Materie gebunden zu sein?

Es scheint, dass man sich hier in einer ähnlichen Lage befindet, wie Clausius, als er vor nunmehr 40 Jahren ein vorübergehendes Auftreten freier Ionen in Elektrolyten annahm, und sich ihm bei der Erklärung der elektrolytischen Leitfähigkeit eine Ahnung von der Existenz freier Ionen aufdrängte. Clausius vermochte nicht zu bestimmen, wie gross die Menge der freien Ionen in einer elektrolytischen Lösung ist, deren vorübergehendes Auftreten er als nothwendig erkannt hatte. Dies gelang ja erst Arrhenius, nachdem durch van't Hoff die Gesetze des osmotischen Druckes dargelegt waren. Welches sind nun die Hülfsmittel, mit denen wir ähnlich quantitativ die Menge freier elektrischer Ladungen oder wie wir uns auch ausdrücken können, die Concentration der immateriellen Ionen bestimmen können? Die Erscheinung der metallischen Leitfähigkeit, d. h. der Transport von Elektricität ohne gleichzeitige Wanderung von Materie, scheint solche Auffassung zu stützen, ja fast die Annahme nothwendig zu machen, dass in den Metallen grosse Mengen derartiger immaterieller Ionen vorhanden sind. Aber was kann uns bei der metallischen Leitung das Gesetz von Faraday und die van't Hoff-Avogadro'sche Regel ersetzen[1])?

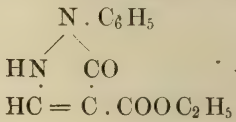
Welche Antwort nun auch immer diese Fragen finden mögen, ob die Annahme von der Materie befreiter elektrischer Valenzladungen ähnlich wie die freier Ionen sich nöthig erweisen wird oder nicht, jedenfalls steckt uns hier die Natur grosse Ziele; ich möchte mit dem Hinweis schliessen, dass die Behandlung dieser Aufgaben uns hinführt zu dem physikalischen Problem der metallischen Leitung, der physikochemischen Frage nach der Natur der elektrischen Valenzladungen und dem chemischen Räthsel des grossen Unterschiedes zwischen Metallen und Metalloiden.

[1]) Vgl. hierzu auch die interessanten Betrachtungen von Wiechert über »elektrische Atome«. Sitzungsbericht d. phys.-ökonom. Gesellsch. zu Königsberg vom 7. Januar 1897.

277. C. Wolf: Ueber die Bildung der Pyrimidone.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Phenylhydrazin reagirt mit Dicarboxyglutaconsäureester, indem Abspaltung von Malonester und Alkohol erfolgt, unter Bildung von Phenylpyrazolonmonocarbonsäureäthylester [1]):

$$CH(COOC_2H_5)_2 . CH : C(COOC_2H_5)_2 + C_6H_5 . NH . NH_2$$
$$= CH_2 . (COOC_2H_5)_2 + C_6H_5 . NH . NH . CH : C . (COOC_2H_5)_2$$
$$= CH_2(COOC_2H_5)_2 +$$  $$+ C_2H_5OH$$

Es schien daher wahrscheinlich, dass bei Anwendung von Benzamidoxim die Reaction, in analoger Weise verlaufend, primär Benzamidoximäthylendicarbonsäureester ergeben würde, welcher sich sodann unter Alkoholabspaltung zu einem Siebenerring condensiren könnte.

Dies ist indessen nicht der Fall. Mischt man molekulare Mengen Benzamidoxim und Dicarboxyglutaconsäureester, so tritt selbst bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad keine Reaction ein. Steigert man jedoch die Temperatur durch Erhitzen im Oelbad auf 120°, so reagiren die Substanzen heftig unter Gasentwickelung mit einander; das Gemisch bräunt sich und nach einer halben Stunde ist die Reaction beendet. Die beim Abkühlen in Eiswasser nun zum grössten Theil erstarrende Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Aether einen gelben krystallinischen Körper aus, welcher nach dem Abfiltriren am zweckmässigsten aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wird. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 213° uncorr.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_3$.

Procente:	C 63.93,	H 4.91,	N 11.47.
Gef.	»	» 63.93,	» 5.13,	» 11.52.

Die alkoholische Lösung des Körpers giebt mit Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung.

Die Verbindung ist unlöslich in verdünnten kalten Alkalien: Kocht man dieselbe jedoch acht Stunden mit einer 50-procentigen Kaliumhydroxydlösung am Rückflusskühler, so geht sie unter Verseifung beinahe vollständig in Lösung. Aus dem abgekühlten Reactionsgemisch fällt beim Ansäuern ein Körper vom Schmp. 265° aus. Die erhaltenen Analysenwerthe ergaben die Zusammensetzung $C_{11}H_8N_2O_3$.

---

[1]) Ruhemann u. Morrel, Journ. Chem. Soc. 1892, 794.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8N_2O_3$.

Procente: N 12.96.

Gef. » » 12.74.

Die Eigenschaften dieser Substanzen stimmen überein mit denen eines schon früher von Ruhemann[1]) durch die Einwirkung von Benzamidin auf Dicarboxyglutaconsäureester erhaltenen »Phenylpyr-

N.CO

imidonmonocarbonsäureesters« C_6H_5.C ⟍ C.$COOC_2H_5$. Man ist daher

HN.CH

wohl zu der Annahme gezwungen, dass bei der Einwirkung von Benzamidoxim auf Dicarboxyglutaconsäureester eine partielle Reduction des ersteren zu Benzamidin stattfindet, welches sich sodann in der oben erwähnten Weise condensirt und die Bildung des Phenylpyrimidonmonocarbonsäureesters erklärlich erscheinen lässt.

Ich beabsichtige in kurzer Zeit des Genaueren über den Verlauf dieser Reaction zu berichten.

---

278. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff. Ueberführung des Phenyl-phenazoniums in Phenosafranin und des Isorosindulins von Nietzki und Otto in Naphtophenosafranin.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. Mai von Herrn P. Jacobson).

I. Phenosafranin aus Aposafranin.

Versetzt man die orangegelbe, alkoholische Lösung eines Acetylaposafranin-Salzes, beispielsweise des Chlorürs, mit wässrigem Ammoniak und lässt unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden an der Luft stehen, so geht die anfangs intensiv blauviolette Farbe der Flüssigkeit schliesslich in ein klares Fuchsinroth über. Diese Lösung enthält Monacetyl-phenosafranin. Man hat nur nöthig mit Salzsäure anzusäuern und kurze Zeit zu kochen, um die Acetylgruppe abzuspalten. Verjagt man nun den Alkohol und dampft entsprechend ein, so krystallisirt Phenosafraninchlorid aus, welches sich in allen Eigenschaften mit dem aus Anilin und *p*-Phenylendiamin erhaltenen Product identificiren lässt.

Da die Phenazonium-Salze, wie früher mitgetheilt ist, durch Ammoniak in alkoholischer Lösung in Aposafranin-Salze verwandelt

---

[1]) Ruhemann, diese Berichte 30, 820.

werden, so ist man nunmehr im Stande, einerseits Phenosafranin über Aposafranin in Phenazonium überzuführen, andererseits umgekehrt dieses Letztere über Aposafranin und dessen Acetyl-Derivat in Phenosafranin zurückzuverwandeln.

II. Naphtophenosafranin aus dem Iso-Rosindulin von Nietzki und Otto.

Durch Erwärmen des Chlorids dieses Isorosindulins[1]) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade erhält man das in orangegelben, messingglänzenden Blättchen krystallisirende Chlorid seines Acetyl-Derivates, welches sich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe und starker gelber Fluorescenz, in engl. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, und auch im übrigen dem Chlorür des Phenyl-naphtophenazoniums zum Verwechseln gleicht.

Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Ammoniak, so wird die anfangs violette Flüssigkeit unter Absorption des Luftsauerstoffs schnell intensiv roth und nimmt starke orangegelbe Fluorescenz an. Zur Vollendung der Oxydation leitet man eine halbe Stunde Luft durch die Flüssigkeit, verdünnt mit dem doppelten Volum Wasser, vertreibt durch Kochen Ammoniak und Alkohol, filtrirt von ausgeschiedenen dunklen Flocken ab, versetzt die ponceau-rothe Flüssigkeit, welche das Chlorür des Mon-acetylnaphtophenosafranins in Lösung enthält, mit Salzsäure und Alkohol und kocht auf ein kleines Volum ein. Hierbei bleibt ein dicker Krystallbrei des Naphtophenosafraninchlorids, welcher nach dem Erkalten abgesaugt wird und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Das so erhaltene Chlorid bildet kanthariden-grüne Krystallkörner, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht mit blaustichig ponceau-rother Farbe und sehr starker orangegelber Fluorescenz auflösen. Die verdünnten Lösungen zeigen eine schön eosinrothe Nuance. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, welche durch Verdünnen schmutzig-blau und dann rosenroth wird. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110—120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{17}N_4Cl$.

Procente:	C 70.87,	H 4.56,	N 15.03.
Gef. »	» 70.71, 70.41,	» 4,84,	» 14.50.

Das Platin-Doppelsalz fällt aus der heissen wässrigen Lösung des Chlorids als dunkelrothes Krystallpulver und ist in Wasser fast unlöslich.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{17}N_4Cl)_2 + PtCl_4$.

Procente:	Pt 17.94.
Gef. »	» 17.88.

[1]) Diese Berichte **29**, 2969 unten.

Das lufttrockene Chlorid enthielt ein Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{17}N_4Cl + H_2O$.

Procente: H_2O 4.61.

Gef. » » 4.40.

Endlich wurde noch das aus dem Acetylnaphtophenosafranin dargestellte Platin-Doppelsalz analysirt. Dasselbe fällt in Gestalt eines anfangs flockigen, langsam krystallinisch werdenden, rothbraunen Niederschlags aus und ist in Wasser unlöslich.

Analyse: Ber. für $(C_{24}H_{19}N_4OCl)_2 + PtCl_4$.

Procente: Pt 16.65.

Gef. » » 16.65.

Das Nitrat des Naphtophenosafranins fällt auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorids in Gestalt grüner Nadeln, und ist in kaltem Wasser wenig, weit leichter in heissem löslich. Jodür, Mercurichlorid-Salz und Chromat sind in Wasser fast unlösliche braunrothe Niederschläge. Ammoniak und Alkalicarbonate erzeugen in verdünnten Lösungen keine Fällung, in concentrirten wird durch viel Alkalicarbonat das in Wasser leicht lösliche Carbonat in rothen Nädelchen ausgeschieden. Aetznatron fällt die Base als violettrothen Niederschlag, welcher in Aether mit ponceau-rother Farbe löslich ist. Sämmtliche löslichen Salze schmecken bitter.

Das Naphtophenosafranin steht in seinem Verhalten zwischen Phenosafranin und Magdala-Roth, nähert sich jedoch, seiner Formel entsprechend, in gedachter Beziehung mehr dem Phenosafranin, dem es in hohem Grade ähnlich ist.

III. Schlussfolgerungen.

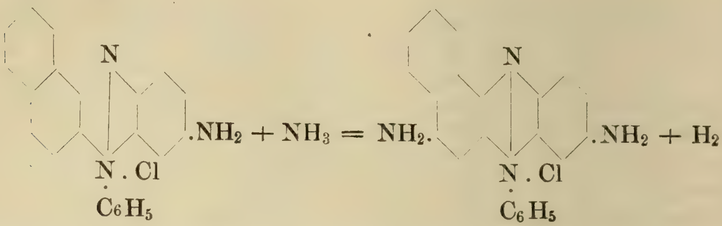
Die Acetylderivate des Aposafranins und des Nietzki'schen Isorosindulins verhalten sich gegenüber Alkalien und Aminen genau wie die Salze des Phenazoniums und des Naphtophenazoniums[1]). Die Substitution findet an derselben Stelle des Moleküls statt, und es entstehen analoge Producte. Hieraus folgt nochmals unwiderleglich, dass diese Acetyl-Derivate Azonium-Verbindungen sind und den nicht substituirten Azonium-Verbindungen entsprechend constituirt sein müssen.

Hingegen lässt sich Acetyl-Rosindulin nicht direct amidiren; die alkoholisch-ammoniakalische Lösung desselben bleibt absolut unverändert.

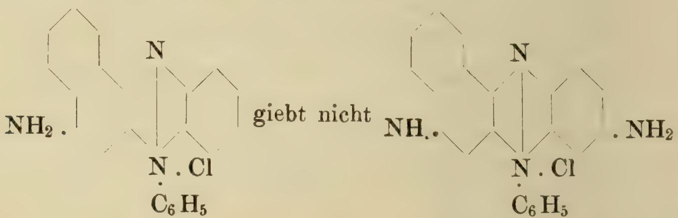
Die angeführten Thatsachen sind von, man darf wohl sagen, ausschlaggebender Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution der Azonium-Verbindungen, insofern der Annahme der gegenseitigen

[1]) Diese Berichte **29**, 2316.

Bindung beider Azinstickstoff-Atome dadurch jeder Boden entzogen wird. Macht man diese Annahme, so ist nicht zu verstehen, warum Isorosindulin vermittelst Ammoniak in Naphtophenosafranin verwandelt wird,

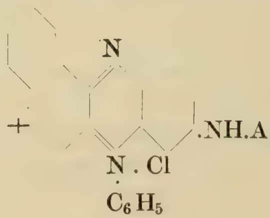


während die Umwandlung des Rosindulins in Naphtophenosafranin nach der gleichen Methode nicht ausführbar ist.

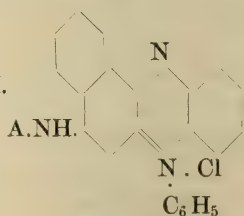


Der Verlauf der Reaction lässt sich dagegen voraussehen, falls man Acetylrosindulin und Acetylisorosindulin als Derivate des β-Naphtochinons ansieht und deren Formeln folgendermaassen schreibt:

I.

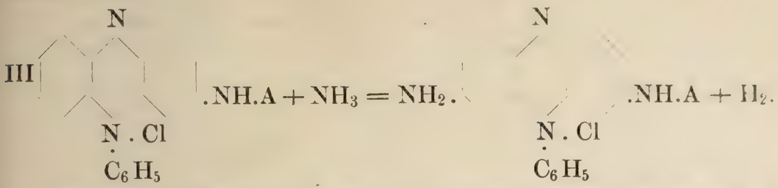


II.



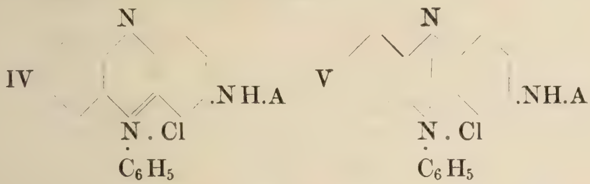
Es ist alsdann klar, dass nur das Acetylisorosindulin (Formel I) zu einer solchen, dem β-Naphtochinon eigenthümlichen Reaction befähigt sein kann, weil das mit einem + bezeichnete reactionsfähige Wasserstoffatom dieses Chinons noch vorhanden ist. Im Acetylrosindulin (Formel II) ist dieses Wasserstoffatom bereits substituirt, und eine Beeinflussung irgend eines der im Benzolring befindlichen H-Atome durch die nicht dem gleichen Ring angehörende Chinon-Gruppe wäre ohne jede Analogie. In allen bekannten Fällen der Einwirkung von Alkalien oder Aminen auf Chinone werden nur solche Wasserstoff-Atome substituirt, welche sich in demselben Kern befinden wie die Chinon-Gruppe.

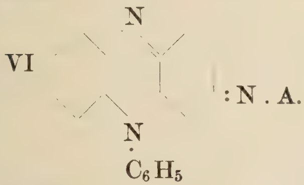
Eine ähnliche Ueberlegung ergiebt für Acetyl-Aposafranin die Formel III:



Dieselbe erklärt allein dessen Ueberführbarkeit durch NH_3 in Phenosafranin, während die an und für sich ebenfalls möglichen Formeln IV und V in Wegfall kommen.

Das Gleiche gilt für die parachinoide Formel von Fischer und Hepp VI, wie ohne weiteres einzusehen ist:



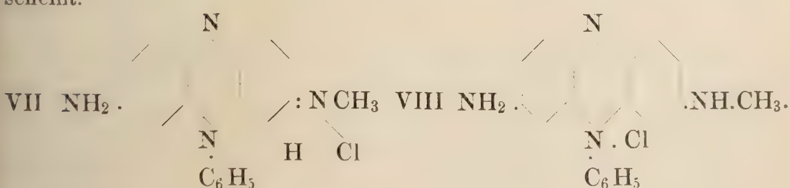


Wäre die Formel VI richtig, so müsste die Substitution in dem die Parachinon-Gruppe tragenden Kern statthaben, was, wie wir oben gezeigt haben, nicht der Fall ist.

IV. Bemerkungen.

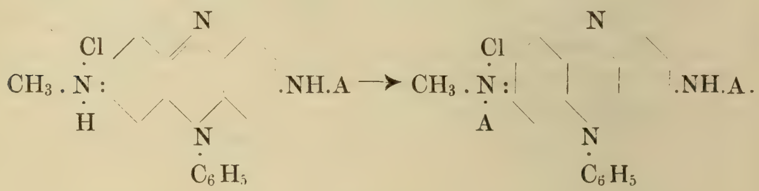
Im Anschlusse an Vorhergehendes bemerken wir zu dem Inhalte der letzten Arbeit von Fischer und Hepp[1]) einstweilen noch das Folgende.

Aus dem Umstande, dass es nicht gelungen ist, das Monomethylphenosafranin in ein Diacetylderivat überzuführen, leiten diese Forscher die Parachinonformel VII für dieses Safranin her, während ihnen die Orthochinonformel VIII mit der gemachten Beobachtung unvereinbar scheint.



[1]) Diese Berichte **30**, 391.

Abgesehen davon, dass negative Versuchsresultate stets weniger beweisen, als positive, würde dieser Thatsache, falls sich dieselbe bestätigt, gar keine Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution der Safraninsalze innewohnen, da hier noch ganz unbekannte, räumliche Einflüsse in Betracht kommen können. Zudem ist die Schlussfolgerung der genannten Forscher gar nicht richtig, da auch nach ihrer Formel das salzsaure Salz des Monacetyl-methyl-phenosafranins sich acetyliren lassen sollte.



Da die HHrn. Fischer und Hepp nochmals die Zusammensetzung der Indone und deren Nichtacetylirbarkeit als Beweis für die Parachinon-Formel der Safranine ins Feld führen[1]), so möchten wir bemerken, dass wir neuerdings einige Thatsachen kennen gelernt haben, welche stark zu Gunsten der von Nietzki vertheidigten Auffassung der Indone als innerer Anhydride von orthochinoiden Azonium-Verbindungen ins Gewicht fallen. Da diese Thatsachen demnächst bei anderer Gelegenheit mitgetheilt werden sollen, so soll heute noch nicht darauf eingegangen werden.

Was endlich S. 399 oben über die starke Basicität der Oxazime und Thiazime gesagt wird, ist zum Theil unzutreffend, zum Theil irrelevant.

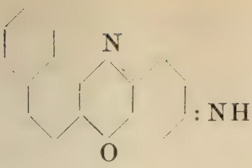
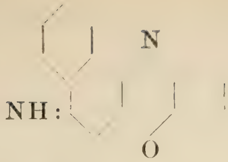
Von den Oxazim-Farbstoffen sind in Wirklichkeit nur diejenigen starke Basen, welche Ammonium-Gruppen enthalten. Das von Nietzki u. Otto[2]) synthetisch aus β-Naphtol und Chinondichlorimid erhaltene einfachste Meldolablau I ist schwächer basisch, als das entsprechende Eurhodin, während das damit isomere Phenonaphtazim[3]) II mit der Imino-Gruppe im Naphtalinkern eine so schwache Base ist, dass es nicht einmal ein Acetat, geschweige denn ein Carbonat bildet.

---

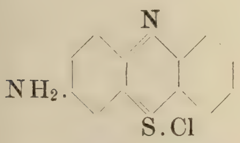
[1]) Die Seite 398 stehende Bemerkung über den Schlusssatz meiner letzten Mittheilung ist mir unverständlich, denn erstens enthalten die rothen Salze der Safranine nur einen Säurerest, und zweitens sind nach meiner Auffassung die beiden Aminogruppen in Folge verschiedener Beziehung zur Chinongruppe thatsächlich ungleichwerthig. F. K.

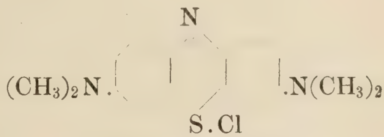
[2]) Diese Berichte **21**, 1590.

[3]) Diese Berichte **28**, 355.

I.  II. 

Beide Substanzen sind in Bezug auf Basicität weder mit Rosindulin noch mit Isorosindulin zu vergleichen. Die Thiazimfarbstoffe sind in der That ziemlich starke Basen, aber wohl aus einem anderen Grunde, als man bisher glaubte. Wie wir gefunden haben, lässt sich das dem Aposafranin entsprechende einfachste Thiazim, dessen Chlorhydrat nach Bernthsen die Parachinonform zukäme, genau wie Aposafranin diazotiren und die entstandene Diazo-Lösung liefert mit Phenolen Körper, die sich wie Azofarbstoffe verhalten. Das ist wohl so zu deuten, dass die Thiazimfarbstoffe in einer den Azoniumverbindungen entsprechenden Form existiren können und dann an Stelle des fünfwerthigen Stickstoffs vierwerthigen Schwefel enthalten, wie es die folgenden Schemata wiedergeben:


Thiazimchlorid


Methylenblau-Chlorid

Für die sauerstofffreien Basen der Thiazime und für die Thiazone bleibt natürlich nach wie vor die Möglichkeit und selbst Wahrscheinlichkeit parachinoider Constitution unbestritten. In der Oxazonreihe würden orthochinoide Formeln die Annahme vierwerthigen Sauerstoffs zur Folge haben, wozu bisher kein Grund vorliegt.

Zum Schlusse müssen wir der nachstehend wiedergegebenen Aeusserung der HHrn. Fischer u. Hepp gegenüber den Sachverhalt feststellen. Diese Forscher sagen S. 293 unten: »Nimmt man statt Alkali zur Zersetzung der Phenazoniumsalze Ammoniak, so entstehen Rosinduline, wie dies schon von Kehrmann für die aus Aposafranin und Rosindulin gewonnenen Azoniumbasen, von uns für die Isorosinduline constatirt ist.«

Das hier Gesagte können wir als richtig nicht anerkennen. Der Eine von uns hat zuerst [1]) gezeigt, dass Phenazonium und

[1]) Diese Berichte 29, 2316. Von der durch Hrn. H. Decker aufgeklärten Umwandlung der Chinolin- und Acridin-Ammoniumbasen in Alkyl-Chinolone u. s. w. ist diese Reaction grundverschieden und war in keiner Weise dadurch angedeutet.

Naphtophenazonium durch Alkalien in Aposafranon bezw. in Rosindon verwandelt werden.

Ferner haben wir zuerst gefunden[1]), dass Naphtophenazonium, gleichgültig, ob aus Rosindulin oder aus dem Nietzki'schen Isorosindulin gewonnen, durch alkoholisches Ammoniak in Rosindulin verwandelt wird. Letztere Thatsache ist von den HHrn. Fischer u. Hepp nachher[2]) bestätigt worden.

Genf, Universitätslaboratorium, 16. April 1897.

---

279. Walther Löb: Notiz über die Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

A. W. von Hofmann und A. Geyger[3]) haben durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ätherische Lösungen von Chlor- und Bromnitrobenzol, sowie von Chlornitrotoluol eigenthümliche Verbindungen erhalten, bei welchen Natrium in die Nitrogruppe eingetreten sein musste. Speciell die Verbindung des *p*-Chlornitrobenzols mit Natrium, ein schwarzer, äusserst leicht zersetzlicher Körper, wurde in ihren Umsetzungen genauer verfolgt, und aus diesen für die Substanz unter Vorbehalt die Formel aufgestellt:

$$ClC_6H_4 . \underset{Na}{N} . O . \underset{Na}{N} . C_6H_4Cl,$$

welche ihre Stütze hauptsächlich in der durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhaltenen Dibenzoylverbindung,

$$ClC_6H_4\underset{CO . C_6H_5}{N} — O — \underset{COC_6H_5}{N} . C_6H_4Cl,$$

findet.

Am Schluss der Abhandlung findet sich die Bemerkung, dass es auf keinerlei Weise gelang, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung die entsprechende schwarze Metallverbindung hervorzubringen.

Eine zufällige Beobachtung führte mich zu der folgenden Reaction, welche leicht und sicher die Erzeugung der Metallverbindung des Nitrobenzols sowie anderer aromatischer Nitroderivate gestattet und deren Ergebnisse ich schon jetzt in aller Kürze mittheile, weil die hier auftauchenden Fragen dem Gange meiner Untersuchungen zu fern

[1]) Diese Berichte **29**, 2316, 2968.
[2]) Diese Berichte **29**, 2760.
[3]) Diese Berichte **5**, 915.

liegen, als dass ich in absehbarer Zeit mich eingehender mit ihnen beschäftigen könnte.

Lässt man metallisches Natrium auf eine siedende Benzollösung von Nitrobenzol einwirken, so überzieht sich allmählich die Oberfläche des Metalles mit einem braunen Anflug, der die weitere Reaction selbst bei tagelangem Sieden verhindert. Ich beschloss deshalb, über den Schmelzpunkt des Natriums herauszugehen, und wählte Toluol als Lösungsmittel. Trägt man metallisches Natrium in eine siedende Toluollösung von Nitrobenzol ein, so erfolgt eine äusserst stürmische Reaction, welche leicht zu einer explosionsartigen Entzündung des Kolbeninhaltes führt.

Nach einigen Versuchen erwies sich das folgende Verfahren als das bequemste; es gestattet, ohne jede Gefahr grössere Mengen zu verarbeiten.

2 — 3 Theile fein vertheilten metallischen Natriums werden in 50 Theile Toluol gebracht und das Gemisch am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei schmilzt dss Natrium, welches durch Bewegung des Kolbens in vertheiltem Zustande gehalten wird. Durch den Rückflusskühler giesst man nun in kleinen Portionen eine nicht erwärmte Lösung von 10 Theilen Nitrobenzol in 20 Theilen Toluol, wobei man die Vorsicht beobachtet, die Flamme während des Nitrobenzolzusatzes unter dem Reactionskolben zu entfernen, weil bei zu starkem Sieden durch die Reaction leicht Flüssigkeit aus dem Kühler hinausgeschleudert wird. Nach dem Zusatz der ersten Theile der Nitrobenzollösung lässt man das Sieden so lange ununterbrochen, bis die Flüssigkeit beginnt, sich mit einem schwarzen amorphen Körper zu erfüllen. Dann setzt man nach und nach den Rest des Nitrobenzols zu, welches nach Einleitung der Reaction schnell der Einwirkung des Natriums anheimfällt. Nach vollendetem Zusatz lässt man die Mischung noch einige Stunden im Kochen und schüttelt von Zeit zu Zeit den Kolben, um ein Einschliessen von metallischem Natrium zu verhindern, welches leicht beim Filtriren Entzündung der Masse hervorruft.

Die Flüssigkeit ist nun von einem schwarzbraunen Körper dicht erfüllt; derselbe wird nach dem Abkühlen abgesogen und erst mit Toluol, dann mit wasserfreiem Aether zur Entfernung des Nitrobenzols, welches stets im Ueberschuss angewandt werden muss, ausgewaschen und sofort in eine fest schliessende trockene Flasche gefüllt.

In diesem Zustande lässt sich der Körper aufbewahren: die gegeringsten Spuren Feuchtigkeit rufen Zersetzungserscheinungen hervor.

In Wasser geworfen, reagirt die Substanz unter Bildung von Natronlauge; es entsteht zunächst eine gelbliche, von Oeltröpfchen getrübte Lösung mit reducirenden Eigenschaften, in welcher bald Ausscheidung eines Harzes beginnt. Es liegt nahe, an die inter-

mediäre Bildung von Phenylhydroxylamin, das in alkalischer Lösung die gleichen Erscheinungen zeigt, zu denken;

$$\underset{\text{Na}}{C_6H_5\dot{N}}.O.\underset{\text{Na}}{\dot{N}}.C_6H_5 + 3\,H_2O = 2\,NaOH + 2\,C_6H_5.NH(OH)$$

Die dem Natriumkörper entsprechende, anscheinend nicht isolirbare Wasserstoffverbindung wäre dann als das Anhydrid das Phenylhydroxylamins aufzufassen.

Benzoylchlorid wirkt in ätherischer Lösung auf den in Aether oder Toluol suspendirten Natriumkörper momentan ein, während Jodmethyl und Jodäthyl zur Reaction höherer Temperaturen bedürfen, wie die anfangs genannten Forscher auch bei der Natriumverbindung des Chlornitrobenzols beobachtet hatten.

Ob der Substanz die Formel:

$$\underset{\text{Na}}{C_6H_5\dot{N}}.O.\underset{\text{Na}}{\dot{N}}.C_6H_5$$

zukommt, kann nur durch ein genaues Studium der Umsetzungsproducte festgestellt werden.

Herr Dr. H. Hof hat sich zu dieser Untersuchung bereit erklärt und gedenkt die Reaction auf eine Reihe anderer Nitroderivate auszudehnen.

---

280. G. Meissner: Ueber eine neue Bildungsweise der Mesoweinsäure und ihre Imide.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bei Gelegenheit anderer Versuche fand Herr Geheimrath Ladenburg, dass Weinsäure beim Kochen mit Alkali inactivirt wird. Im Anschlusse an diese Beobachtung bemühte ich mich, die für diesen Vorgang günstigsten Bedingungen festzustellen und zu versuchen, ob sich der erwähnte Weg nicht zur Darstellung von Mesoweinsäure einschlagen liesse.

Es wurden mehrere Versuche angestellt und Weinsäure sowohl mit Natron als auch mit Kali in verschiedener Concentration längere oder kürzere Zeit gekocht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; No. 1—3, 5—6 giebt unter *g* den Drehungswinkel einer 10-procentigen Lösung der Säure an. Später wurden der Einfachheit wegen die genommenen Proben direct polarisirt, sodass bei No. 4 und 4a unter *g* der Drehungswinkel der Alkalisalze zu finden ist; derselbe konnte hierbei allerdings nicht genau abgelesen werden, da die Lösungen bei längerem Kochen (im Kupferkolben)

getrübt und gefärbt wurden, es genügte aber auch, ein schnelleres oder langsameres Abnehmen des Drehungsvermögens festzustellen.

a	b	c	d	e	f	g	
No.	Säure (g)	Alkali (g)	Wasser (g)	Verhältniss von Säure zu Alkali	Zeit (Stunden)	Drehungswinkel	
1	100	107	550	1 : 4	8	1.2°	Natron.
2	100	350	700	1 : 13	8	0.05	Natron.
3	90	345	600	1 : 14.5	8	0.05	Natron.
4	40	86	400	1 : 8	14 45	1.5 0.3	Natron.
4 a	40	140	400	1 : 8	14 45 100	3.0 1.3 0.6	Kali.
5	30	45	125	1 : 4	7	1.25	Kali.
6	40	87	375	1 : 6	25	1.0	Kali.

Aus der Tabelle ergiebt sich, dass z. B. das Kochen mit der doppelten zur Neutralisation nöthigen Menge Alkali (1 und 5) die Drehung fast gar nicht beeinflusst: denn eine 10-procentige Weinsäurelösung dreht 1.3°. Erst bei dem Molekularverhältniss von Säure zu Alkali = 1:12 nimmt das Drehungsvermögen rasch ab. Ferner wirkt Natron stärker ein, als Kali, wie die Parallelversuche 4 und 4a zeigen. Dass auch die Concentration der Lösung neben dem Ueberschuss an Alkali von Einfluss ist, geht aus 5 und 6 hervor: bei etwa doppelter Concentration gelangt man in 3-mal kürzerer Zeit zu demselben Resultate, selbst bei verhältnissmässig weniger Alkali.

Da die Versuche 2 und 3 am schnellsten zum Ziele führten, wurde in der Folge nach ihnen gearbeitet. Die Weinsäure wurde mit der angegebenen Menge Wasser und Natron in kupfernen Kolben am Rückflusskühler gekocht, bis eine Probe einen Drehungswinkel von höchstens 0.05° zeigte. Dann wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, die Säure mit Bleiacetat gefällt, das gründlich ausgewaschene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, durch längeres Kochen mit Thierkohle gereinigt und eingedampft. Der so erhaltene Körper war aber keineswegs reine Mesoweinsäure, sondern bestand zum grösseren Theile aus Traubensäure, die durch ihr schwerlösliches saures Kaliumsalz leicht nachweisbar war. Es musste daher das saure Kaliumsalz hergestellt werden und durch fractionirte Krystallisation die Traubensäure entfernt werden, bis in den Mutterlaugen ein bei

19° in 8 Theilen Wasser löslicher Rückstand blieb, nämlich das mesoweinsaure Salz.[1]) Aus diesem wurde wiederum die Säure durch Bleiacetat gefällt und aus demselben abgeschieden, wie oben gesagt. Die so erhaltene Säure zeigte nach der von Bischof und Walden[1]) angegebenen Behandlung den Schmelzpunkt 140—42°. Die Ausbeute war aber eine so geringe (1550 g Weinsäure gaben 20 g Mesosäure = 1.3 pCt.), dass diese Methode zur Darstellung der Säure kaum geeignet sein dürfte.

Da es darauf ankam, grössere Mengen der Säure zu erhalten, versuchte ich nochmals die von Jungfleisch[2]) angegebene Darstellungsweise (Erhitzen von je 30 g Weinsäure mit 4 g Wasser unter Druck auf 165—170°), die früher zu keinem Resultate geführt hatte, wohl weil die von Jungfleisch angewandte Temperatur etwas überschritten worden war. Während nämlich bei einem früheren Versuche bei einer Temperatur von 165—170° sich nur Traubensäure gebildet hatte, gelang es durch möglichst genaues Reguliren des Ofens und Einstellen auf 160—165° Mesosäure in ziemlicher Menge zu erhalten. Der dunkelbraune, unter auffallend hohem Druck befindliche Röhreninhalt wurde, wie oben, durch das saure Kaliumsalz, Bleisalz u. s. w. gereinigt. Es schieden sich dann beim Eindunsten der concentrirten wässrigen Lösung unter dem Vacuumexsiccator grosse, vollkommen farblose Krystalle aus, die wasserfrei bei 142—43° schmolzen. 890 g Weinsäure, in dieser Weise verarbeitet, gaben gegen 50 g reine Mesosäure.

Die Imide der Mesoweinsäure sollten in der bekannten Weise dargestellt werden durch Bildung des sauren Salzes des entsprechenden Amins und Erhitzen desselben über die Schmelztemperatur zwecks Wasserabspaltung. Die sauren Salze konnten, der leichten Löslichkeit der Mesoweinsäure entsprechend, nicht fest erhalten werden, sondern bildeten einen dickflüssigen Syrup. Nur das saure Benzylaminsalz gab, aus Alkohol umkrystallisirt, leichtlösliche Krystalle, die, äusserst hygroskopisch, etwa bei 160° schmelzen. Das Erhitzen der sauren Salze muss vorsichtig geschehen, da schon bei 150° eine theilweise Umlagerung stattfindet und man dann auch oder ausschliesslich die Imide der Traubensäure erhält.

Das Methylimid der Mesoweinsäure liess sich überhaupt nicht darstellen, ebenso das Aethylimid (ähnlich den entsprechenden Imiden der Aepfelsäure). Das saure Aethylaminsalz spaltet erst bei 150—155° Wasser ab und giebt einen bei 173° schmelzenden, schön krystallisirten Körper, der nach Wende[3]) das Aethylimid der Traubensäure ist. Da sich eine Umlagerung schon bei dieser Temperatur

---

[1]) Diese Berichte **22**, 1816.

[2]) Bulletin de la société chimique, **19**, 101.

[3]) Diese Berichte **29**, 2719.

nicht ohne weiteres annehmen liess und Wende sein Imid durch Erhitzen auf 150—162° erhalten hatte, schien es möglich, dass der von ihm erhaltene Körper das durch Umlagerung entstandene Mesosäureimid ist. Ein Controllversuch mit saurem traubensaurem Aethylamin, auf 150—155° (Wende 150—162°) erhitzt, gab dasselbe Imid vom Schmelzpunkte 173°. Sodass augenscheinlich auch das Aethylimid der Mesosäure nicht existirt, oder wenigstens auf diese Weise nicht erhalten werden kann.

Das saure Propylaminsalz wurde durch Erhitzen auf 160° nicht verändert, der braune halbflüssige Rückstand war, wie die Analyse zeigte, unverändertes Propylaminsalz.

Analyse:	Ber. für $C_7H_{11}O_4N$ (Imid).	Procente:	C 48.55,	H 6.36.
	Ber. für $C_7H_{15}O_6N$ (saur. Salz.)	»	» 40·19,	» 7.18.
	Gef.	»	» 40.37,	» 7.36.

Das saure Salz wurde darauf mit Chlorzink 4 Stunden auf 125° erhitzt und das gewonnene, nicht erstarrende und nicht destillirbare, nur durch Kochen mit Thierkohle etwas gereinigte Product ergab bei der Analyse Zahlen, die einigermaassen für eine (nicht vollkommen trockne) Amidsäure $(COOH - (CHOH)_2 . CO . NH . C_3H_7)$ stimmten.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}O_5N$.

	Procente:	C 43.97,	H 6 81.
Gef.	»	» 43.48,	» 7.36.

Das saure Benzylaminsalz condensirt sich bei 150—165°. Der fast schwarze Rückstand lässt sich durch Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser leicht farblos erhalten. Die erste Krystallisation (glänzende Nadeln) zeigte den Schmelzpunkt 167° und war also Traubensäureimid[1]); aus den Mutterlaugen liess sich ein in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirender Körper (etwa ⅓ der Gesammtausbeute) gewinnen, der bei 123—126° schmilzt und als Mesoweinsäurebenzylimid anzusehen ist.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_4N$.

	Procente:	C 59.73,	H 4.98,	N 6.33.
Gef.	»	» 59.43, 59.86,	» 5.35,	» 6.46.

Erhitzt man das saure Salz höher, etwa auf 180°, so erhält man bedeutend weniger Mesosäure- und mehr Traubensäure-Imid. Dieselbe Ausbeute an Ersterem kann man bei 180° auch aus dem sauren Benzylaminsalze der Traubensäure gewinnen.

[1]) Wende, diese Ber. 29, 2719.

Da also die Ausbeute an Mesosäureimiden bei einer 160° übersteigenden Temperatur fällt, andere substituirte Aminsalze der Traubensäure sich erst bei höheren Temperaturen condensiren[1]) und die Condensationstemperatur der mesoweinsauren Salze in der Nähe derjenigen der traubensauren liegt, war das Benzylimid so ziemlich das einzige, zu dem man auf diesem Wege gelangen konnte.

---

281. J. Thiemich: Ueber Piperonyl-Picolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die Einwirkung von Aldehyden auf α-substituirte Pyridinbasen, besonders α-Picolin, ist besonders von Ladenburg und seinen Schülern studirt und zur Darstellung zahlreicher Pyridinabkömmlinge benützt worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg unternahm ich es, eine weitere derartige Synthese auszuführen. Als Aldehyd diente Piperonal; das Picolin war durch Fractioniren gereinigt und sott zwischen 128° und 132°. Es wurde folgender Reactionsverlauf erwartet;

$$NC_5H_4(\alpha).CH_3 + OHC(1).C_6H_3{<}{\scriptstyle(3)\,O \atop \scriptstyle(4)\,O}{>}CH_2$$
$$= NC_5H_4.CH:HC.C_6H_3:(O_2CH_2) + H_2O.$$

Die Ausführung der Condensation geschieht, indem man molekulare Mengen der beiden Körper mit wenig Chlorzink im Rohr 6 Stunden auf 190—200° erhitzt. Beim Vermischen der Körper tritt Lösung und starke Abkühlung ein.

Nach dem Erkalten ist kein Druck im Rohr, der Inhalt schwarzbraun und ziemlich dünnflüssig. Man löst ihn in Aether und fällt die Basen mit verdünnter Salzsäure, bis der Picolingeruch verschwunden ist; es entsteht ein gelber Brei; derselbe wird abgesaugt, im Filtrat die Aetherschicht abgehoben, die wässrige Schicht sammt dem gelben festen Körper in einen Kolben gebracht und mit Aether durchgeschüttelt.

Es wird wieder abgesaugt und wie vorher verfahren. Nach 2—3-maliger Wiederholung ist alles unangegriffene Piperonal entfernt.

Nun wird der gelbe Körper in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, mit Blutkohle einige Minuten gesotten und heiss filtrirt. Sofort beginnt das Chlorhydrat in glänzenden, hochgelben Kryställchen anzuschiessen, welche bald die Flüssigkeit ganz verdecken. Nach

---

[1]) Wende, diese Berichte 29, 2719.

dem Erkalten wird es abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet.

Bei langsamem Erhitzen verkohlt es, ohne zu schmelzen. Bei raschem Erhitzen in einem auf 250° vorgewärmten Apparat bräunt es sich bei 260—261° und schmilzt bei 265—267° unter Aufschäumen und Zersetzung.

Die Analyse zeigte, dass der erwartete Körper entstanden war:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NO_2Cl$.

Procente: C 64.27, H 4.59, Cl 13.54.

Gef. » » 64.19, » 4.86, » 13.49.

Das Piperonyl-Picolin

wurde aus seinem Chlorhydrat durch Natronlauge in geringem Ueberschuss abgeschieden, und zwar in warmer Lösung, weil das Salz in der Kälte in Wasser sehr schwer löslich ist.

Es fällt als schnell erstarrendes Oel, während die Flüssigkeit roth wird.

Die Reinigung geschieht am besten dadurch, dass man das erstarrte Oel abfiltrirt, das Filter lufttrocken werden lässt und dann in einem Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aether auszieht. Die Base wird so beim Verdunsten des Aethers fast weiss, und durch einmaliges Umkrystallisiren mit Blutkohle aus Alkohol in schönen glänzenden Kryställchen, die eine ganz schwache blaue Fluorescenz zeigen, erhalten.

Sie schmilzt bei 109° zu einem farblosen Tropfen zusammen. Sie bläut Lakmus nicht.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$.

Procente: C 74.67, H 4.89, N 6.22.

Gef. » » 74.50, 74.54 » 5.38, 5.18, » 6.12.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure giebt sie ebenfalls gelbe schwerlösliche Salze.

Ein schönes Pikrat $C_{14}H_{11}NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$ wird durch Fällen der salzsauren Baselösung mit salzsaurer Pikrinsäurelösung erhalten.

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, dunkelgelbe, haarfeine Nadeln.

Es sintert bei raschem Erhitzen bei 214° und schmilzt bei 217° unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}N_4O_9$.

Procente: N 12.33.

Gef. » » 12.03.

Das Platindoppelsalz $(C_{14}H_{12}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$ krystallisirt aus kochender verdünnter Salzsäure in glänzenden gelbrothen Schüppchen,

welche bei langsamem Erhitzen bei 199—200° unter Schwärzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_4Cl_6Pt$.

Procente: C 39.13, H 2.79, Pt 22.62.

Gef. » » 39.02, » 3.00, » 22.53.

Das Golddoppelsalz bildet einen braunen Niederschlag und zersetzt sich langsam beim Stehen, schnell beim Erwärmen unter Abscheidung von Gold.

Das Quecksilber-Doppelsalz, $(C_{14}H_{12}NO_2Cl)_2.HgCl_2$, krystallisirt aus kochendem angesäuerten Wasser in feinen gelben Nädelchen, die am Licht schnell verblassen. Es schmilzt bei 239—240° unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_4Cl_4Hg$.

Procente: Hg 25.18.

Gef. » » 24.95.

Das Dibromid, $C_{14}H_{11}NO_2Br_2$.

Als ungesättigte Verbindung addirt die Base 2 Atome Brom unter Lösung der doppelten Bindung, wenn man berechnete Mengen Base und Brom in Schwefelkohlenstofflösung vermischt.

Beim Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt der gebromte Körper als weisses Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2Br_2$.

Procente: Br 41.58.

Gef. » » 41.06.

Es ist sehr zersetzlich und liess sich nicht weiter reinigen.

Die Reduction der Base

wurde mit Natrium und absolutem Alkohol versucht; sie gelang nicht. Dagegen führte Amylalkohol zum Ziel.

Je 3 g Base wurde in 100—150 g absoluten Amylalkohols gelöst, und in die unter Rückfluss siedende Lösung 7—8 g Natrium — die 3-fache theoretische Menge — eingeworfen. In 1—1½ Stunden ist die Reduction beendet; nach Bedarf wird noch kochender Amylalkohol nachgegeben.

Die nur wenig gefärbte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser und Salzsäure zerlegt, und zwar so, dass das gebildete Chlornatrium gelöst bleibt. Man trennt die alkoholische von der wässrigen Schicht, engt erstere im Siedekölbchen bis auf wenige Cubikcentimeter ein, vereinigt sie dann wieder und schüttelt den letzten Rest von Amylalkohol mit Aether aus. Dann macht man mit Natronlauge in geringem Ueberschuss alkalisch und nimmt die als schwarzes Oel ausgeschiedene Base schnell in Aether auf. Die eventuell filtrirte Aetherlösung giesst man in ein geeignetes Becherglas, schichtet eine ausreichende Menge verdünnter Salzsäure darunter, bedeckt mit

einem Uhrglase und lässt ruhig stehen. Es siedelt sich dann das Chlorhydrat fast farblos in seidenglänzenden Nädelchen in der Salzsäure an; die färbenden Beimengungen bleiben im Aether.

Nach einigen Stunden giesst man den Aether rasch ab und saugt das feste Salz von der Mutterlauge ab.

Durch Umkrystallisiren mit einer geringen Menge Blutkohle aus sehr wenig angesäuertem Wasser wird es schneeweiss erhalten. Es beginnt erst einige Stunden nach dem Erkalten langsam auszukrystallisiren. Es schmilzt bei 177°.

Die Reduction ist nach folgendem Schema erfolgt:

$$N.C_5H_4.CH=CH.C_7H_5O_2 + 8H = HN.C_5H_9.CH_2-CH_2.C_7H_5O_2.$$

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}NO_2Cl$.

Procente:	C 62.45,	H 7.44,	Cl 13.14.
Gef. »	» 62.32,	» 7.64,	» 13.22.

Das Piperonyl-Pipecolin

wird am besten durch Pottasche aus seinem Chlorhydrat abgeschieden; man entzieht das abgeschiedene bräunliche Oel so schnell als möglich durch Aether der Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit.

Es kann durch Vacuumdestillation gereinigt werden. Es sott unter 100 mm Quecksilberdruck bei 180—182° und ging als ein fast farbloses dickflüssiges Oel über, welches sich an der Luft bräunt.

Es bläut Lakmus stark und ist fast geruchlos.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{19}NO_2$.

Procente:	C 72.10,	H 8.16,	N 6.01.
Gef. »	» 71.93, 72.05,	» 8.42, 8.35,	» 6.30.

Das Pikrat $C_{14}H_{19}NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$

fällt beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure als gelbes Krystallpulver.

Es kann aus Wasser umkrystallisirt werden.

Es schmilzt bei 178° zu einem braunen Tropfen.

Analyle: Ber. für $C_{20}H_{22}N_4O_9$.

Procente:	N 12.12.
Gef. »	» 12.09.

Das Platindoppelsalz $(C_{14}H_{20}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$

bildet kalt gefällt ein gelbes mikrokrystallinisches Pulver. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich. Es schmilzt bei 189° unter Schwärzung und Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{40}N_2O_4Cl_6Pt$.

Procente:	C 38.41,	H 4.57,	Pt 22.22.
Gef. »	» 38.28,	» 4.90,	» 22.03.

Ein Golddoppelsalz konnte nicht erhalten werden, da die Goldlösung sofort unter Bildung eines Goldspiegels reducirt wird. Das Quecksilberdoppelsalz fällt ölig; bei längerem Stehen vereinigen sich die Oeltröpfchen zu kleinen unschönen Wärzchen.

Es wurde aus Mangel an Material nicht untersucht.

Die Ausbeuten sind wenig befriedigend. Von der Base erhält man rund $^1/_5$ der theoretischen Menge; bei der Reduction etwa die Hälfte.

282. A. Ladenburg und W. Herz; Ueber die Benzylimide der Aepfelsäure.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Giustiniani[1]) hatte vor mehreren Jahren die Existenz zweier Benzylimide der activen Aepfelsäure angegeben, von denen das eine leicht löslich und niedrig schmelzend, ein doppelt so hohes Drehvermögen besitzen soll, wie das zweite, schwer lösliche und hoch schmelzende Imid. Bei dem hohen Interesse, den jeder Fall von Isomerie, wo es sich um Anwesenheit eines asymmetrischen Stickstoffatoms handelt, besitzt, haben wir diese Versuche nachgeprüft, zumal der Eine[2]) von uns vor Kurzem zeigen konnte, wie schwierig es bei Imiden sein kann, eine Isomerie sicher festzustellen. Wir haben uns bei der Nachprüfung völlig an die von Giustiniani gegebenen Methoden gehalten.

Als Ausgangsproduct diente eine nach G. Schneider[3]) gereinigte active Aepfelsäure, deren Reinheit durch das Drehvermögen des sauren Ammoniaksalzes festgestellt wurde, das mit dem aus der von G. Schneider angegebenen Interpolationsformel berechneten Drehvermögen genau übereinstimmte. Die Aepfelsäure selbst eignet sich nämlich nur sehr schlecht zur Untersuchung im Polarisationsapparat, da sie nur sehr schwer trocken zu erhalten ist. Selbst wenn die Säure nach der Angabe von G. Schneider (l. c.) getrocknet wird, indem man wochenlang trockne Luft von 100° hindurchleitet, sind die beobachteten Drehungswinkel nicht immer constant, zumal sich bei der langanhaltenden Wärme ein Theil der Aepfelsäure zersetzen kann.

Allerdings erhält man, wie Giustiniani angiebt, durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Benzylamins in einem Strome von trockner

[1]) Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1891, II, 463 und Gazz. chim. ital. 23, I, 168.

[2]) Ladenburg, diese Berichte **29**, 2710.

[3]) Ann. d. Chemie **207**, 263.

Kohlensäure bei 200—210° zuerst zwei Imide, von denen das leicht lösliche doppelt so hoch dreht, wie das schwer lösliche, wobei wir aber bemerken müssen, dass wir so concentrirte Lösungen von letzterem, wie Giustiniani angiebt, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht erhalten konnten; wir operirten also mit ca. 2-procentigen Lösungen in ca. 97-procentigem Alkohol.

Obgleich aber Giustiniani wässrige Lösungen bis zu einem Höchstgehalt von 2.2 pCt., die er wahrscheinlich durch eine etwas höhere Temperatur erhielt, zur Untersuchung benutzte, betragen auch in diesem Falle die Drehungswinkel im Decimeterrohre nur wenige Zehntel Grade, und die Kleinheit der Drehungswinkel ist wohl geeignet, die Verschiedenheit zu erklären, die zwischen unseren Resultaten und denen von Giustiniani besteht.

Eine Lösung des hoch drehenden (β) Imids zeigt in alkoholischer Lösung im Decimeterrohre bei 30° einen Drehungswinkel von 0.560°, der ebenso wie der bei 102° liegende Schmelzpunkt (nach Giustiniani 105°) beim Umkrystallisiren constant bleibt. Dies war bei dem hochschmelzenden und schwer löslichen (α) Imide nicht der Fall. Das Drehvermögen sank nach jedem Umkrystallisiren, wie folgende Tabellen angeben. (Zu allen Lösungen wurde Alkohol von demselben Gehalt benutzt.)

Zwischen je zwei Untersuchungen im Polarisationsapparat wurde mindestens einmal umkrystallisirt.

1. Versuchsreihe bei 30°		2. Versuchsreihe bei 15°	
Procentgehalt	Drehungswinkel	Procentgehalt	Drehungswinkel
1.96 pCt.	0.166°	1.82 pCt.	0.221°
1.98 »	0.109°	1.86 »	0.172°
1.97 »	0.060°	1.85 »	0.118°
—	—	1.88 »	0.100°
—	—	1.83 »	0.090°

3. Versuchsreihe bei 30°

Procentgehalt	Drehungswinkel
1.99 pCt.	0.200°
nach mehrmaligem Umkrystallisiren	
1.98 pCt.	0.08°

Es findet also ein stetiges Sinken der Drehungswinkel statt, Daraus glaubten wir bereits schliessen zu dürfen, dass das niedriger drehende Imid ein Gemenge des Imids der activen Säure, das in Wasser leicht löslich ist, und des Imids der inactiven Säure, das schwer löslich ist, sei, wobei wir annehmen, dass die inactive Säure sich durch die hohe Temperatur bei der Darstellung der Imide gebildet hat. Beim Umkrystallisiren bleibt natürlich von dem drehenden, leicht löslichen Imid mehr in Lösung, als von dem andern, und der Drehungswinkel des auskrystallisirenden Imids sinkt. Da das hoch

drehende Imid einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als das zweite, so muss durch das Umkrystallisiren (d. h. Wegfall des niedrig schmelzenden) der Schmelzpunkt steigen, was auch der Fall ist, da der Schmelzpunkt von 108—110° auf 110—112° steigt.

Bewiesen wurde unsere Ansicht, dass das niedrig drehende Imid sich von der inactiven Säure ableitet, dadurch, dass es gelang, die Aepfelsäure aus den Imiden darzustellen. Die aus dem hochdrehenden Imid erhaltene Säure (oder ihr saures Ammoniaksalz) muss den Drehungswinkel der zu seiner Darstellung benutzten besitzen, während die aus den letzten Umkrystallisationen des α-Imids gewonnene Säure garnicht (oder höchstens um den zehnten Theil der reinen Säure) drehen darf. Zur Abscheidung der Aepfelsäure diente die von Einem von uns (Ladenburg l. c.) angegebene Methode für die Zersetzung der Weinsäureimide. Es ist aber bei den Aepfelsäureimiden nöthig, etwas höhere Temperaturen zu wählen, und die Zersetzung durch Barythydrat wurde daher in eingeschmolzenen Röhren bei 105—110° vorgenommen. Dabei ergab sich, dass der Drehungswinkel des aus dem hochdrehenden Imid dargestellten Ammomiumhydromalats in 19.55-procentiger Lösung 1.324° ist, während die theoretische Berechnung nach der Schneider'schen Interpolationsformel 1.321° ergiebt. Das aus dem zweiten Imid dargestellte Salz zeigte dagegen in 19.49-procentiger Lösung absolut keine Drehung.

Damit war unsere Vermuthung, dass nur ein Imid der activen Aepfelsäure existirt, und dass das zweite bei der Darstellung entstehende Imid ein Gemenge ist, bewiesen.

---

283. W. Herz: Ueber einige Derivate des Piperazins.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bei der grossen Aehnlichkeit, die zwischen den Formeln des Piperazins und Morpholins besteht, war es nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob man nicht durch Erhitzen mit starken Säuren unter Ammoniakabscheidung direct aus dem Piperazin zum Morpholin gelangen könnte. Zu diesem Zwecke erhitzte ich Piperazin mit conc. Salzsäure zuerst im offenen Gefässe, dann im zugeschmolzenen Rohre bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 250°, ohne jedoch etwas anderes als salzsaures Piperazin zu erhalten. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure erhielt ich ebenfalls weder im offenen Gefässe, noch im zugeschmolzenen Rohre (bei 100—230°) eine Ammoniakabspaltung. Es bildet sich hierbei stets, wie auch schon beim Mischen

in der Kälte, ein schwefelsaures Piperazin $C_4H_{10}N_2 . 2H_2SO_4$, welches weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle darstellt.

Ausserdem stellte ich auch das essigsaure Piperazin $C_4H_{10}N_2 . 2C_2H_4O_2$ durch trockene Destillation von salzsaurem Piperazin mit essigsaurem Natrium dar, wobei ich eigentlich die Diacetylverbindung zu erhalten erwartet hatte. Die im Retortenhalse entstehenden weiss-gelben Krusten, die nach dem Umkrystallisiren weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle darstellen, geben jedoch eine auf die genannte Formel des essigsauren Piperazins stimmende Analyse. Ich beschreibe diesen Körper im Gegensatz zu Sieber[1]), der das essigsaure Piperazin durch Neutralisation von Piperazin und Essigsäure darstellte und angiebt, dass dasselbe an der Luft zersetzt werde und nicht analysirt werden könne. Zur Darstellung des Diacetylpiperazins $C_4H_8(NC_2H_3O)_2$ erhitzte ich Piperazin mit der doppelten berechneten Menge Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 140—170°. Nach dem Kochen mit Thierkohle und Eindampfen des Filtrats entsteht die Diacetylverbindung in farblosen Tafeln, die bei 134° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Ferner erhielt ich:

Additionsproduct von Schwefelkohlenstoff und Piperazin $C_4H_{10}N_2 . CS_2$.

Man löst Piperazin in Alkohol und lässt etwas mehr, als die berechnete Menge CS_2 zufliessen. Es fällt ein weiss-gelber Körper aus, der bei 212° sublimirt und in Aether, Benzol, Chloroform, Wasser u. s. w. unlöslich ist. Die Analyse stimmt auf obige Formel:

Analyse: Ber. Procente:	C 37.03,	H 6.17,	N 17.28,	S 39.50.
Gef. »	» 36.83,	» 6.28,	» 17.55,	» 39.75.

Eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff in der Art, wie sie Harries[2]) bei dem Condensationsproducte von Schwefelkohlenstoff und Aminopiperidin beschrieben hat, wurde nun versucht. Aber weder durch Sublimat noch durch alkalische Bleisalzlösung, die ich sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze im offenen Gefässe und im zugeschmolzenen Rohre (150—200°) einwirken liess, wurde bei dem von mir dargestellten Additionsproducte eine derartige Abspaltung erzielt.

Verbindung von Phosgen und Piperazin.

Diese Verbindung wird durch Zusammenbringen der Bestandtheile (Phosgen im Ueberschuss) und Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 50° dargestellt. Das Reactionsproduct stellt nach dem Waschen mit Alkohol einen rein weissen Körper dar, der in Wasser leicht,

[1]) Inaugural-Dissertation, Breslau 1891. [2]) Ann. d. Chem. **294**, 336.

in anderen Lösungsmitteln schwer löslich ist, sich beim Erhitzen von 200° an bräunt, und bei 270° ganz schwarz geworden ist. Die Analyse ergiebt die Formel $CO<\substack{N_2H_9C_4 \\ N_2H_4C_4} . 4\,HCl$.

Analyse Ber. Procente:	C 31.44,	H 6.40,	N 16.30,	HCl 42.35.
Gef. »	» 31.60,	» 6.66,	» 16.51,	» 42.14.

Verbindung von Piperazin mit Aldehyden.

1) mit Benzaldehyd.

Beim Mischen der Bestandtheile (Benzaldehyd im Ueberschuss) entsteht sowohl beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 60° ein fester Körper, der sofort nach dem Waschen mit Aceton weiss ist, aber bereits im Exsiccator gelb wird und nach Bittermandelöl riecht. Es findet also, wie auch die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, Zersetzung statt.

2) mit Formaldehyd.

Beim Erhitzen von Formaldehyd mit Piperazin (ersteres im Ueberschuss) in ca. 40procentiger Lösung im zugeschmolzenen Rohre bei 70° entsteht eine schwach grüne Flüssigkeit. Lässt man das Wasser bei 70° verdunsten, so resultirt eine schwach grüne Masse, die bei 70° getrocknet wird und dann weiss erscheint. Sie bräunt sich von 170° an und ist bei 225° zusammengesintert und ganz schwarz geworden. Die Substanz war, weil kein Lösungsmittel zum Umkrystallisiren gefunden wurde, nicht ganz rein. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_4H_{10}N_2 . 2\,CH_2O$.

Analyse: Ber. Procente:	C 49.31,	H 9.58,	N 19.17.
Gef. »	» 49.74,	» 9.25,	» 19.45.

---

284. A. Ladenburg: Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Die vorstehenden Versuche, die auf meine Anregung entstanden sind, zeigen, dass es nach den bekannten Methoden nicht gelingt, die 2 Imidowasserstoffe des Piperazins durch ein 2-werthiges Radical wie CO, CS oder CH_2 etc. zu ersetzen. Aehnliche Erfahrungen hat, wie Harries[1]) berichtet, auch Hofmann gemacht, dem es in keiner Weise gelingen wollte, das Triäthylendiamin darzustellen.

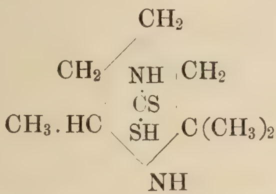
---

[1]) Ann. d. Chem. **294**, 336.

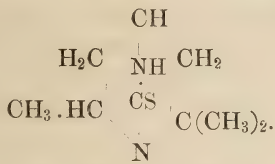
Fragt mau nach dem Grund dieser negativen Resultate, so kann dieser wohl nur darin gefunden werden, dass Verbindungen wie die in Aussicht genommenen nicht existiren und dieses kann kaum anders gedeutet werden, als dass sterische Gründe die Bildung solcher condensirter Ringe mit Paraverkettung verhindern.

Dadurch wird offenbar die Frage angeregt, ob überhaupt condensirte Ringe mit Paraverkettung existiren. Ich glaube, man kann diese Frage verneinen, wenn auch gegen diese Ansicht ein Versuch von Harries angeführt werden kann.[1])

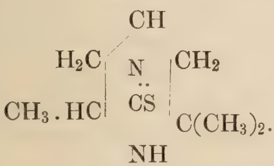
Dieser hat nämlich durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff aus Aminotrimethylpiperidin ein Thiocarbamat erhalten, dem er die folgende Formel giebt:



Dasselbe spaltet bei der Behandlung mit Sublimat H_2S ab und liefert nach Harries einen Thioharnstoff von folgender Formel:



Man könnte aber auch annehmen, dass der durch Schwefelwasserstoffaustritt entstandene Körper ein dem Senföl ähnliche Constitution besässe und ihn folgendermaassen formuliren:



Allerdings hat Harries, der diesen Einwand vorausgesehen hat, nachgewiesen, dass die Verbindung sich nicht, wie dies bei anderen Senfölen der Fall ist, mit Anilin vereinigt. Mir erscheint aber trotz dieser Thatsache die letzte Formel nicht definitiv beseitigt, da dieses

[1]) l. c. Ich glaube, vorläufig veröffentlichte Versuche von Knoevenagel nicht in die Discussion ziehen zu sollen.

Senföl gleichzeitig ein Imin ist und dadurch basischen Charakter besitzt. Ob solche Körper sich auch mit Anilin verbinden, ist bisher nicht erwiesen.

Ich meine daher, dass durch Harries' Versuche, die prinzipielle Frage ob condensirte Kerne mit Paraketten existiren, nicht definitiv gelöst ist und glaube, dass eine Entscheidung im positiven Sinne erst dann erbracht wäre, nachdem so viele Versuche, derartige Formelbilder zu verwirklichen, zu negativen Ergebnissen geführt haben, wenn eine Thatsache gefunden wird, die eine andere Deutung überhaupt nicht zulässt.

Ich meine also, dass, solange unsere Formeln ihre frühere Bedeutung behalten sollen, d. h. Bilder sein sollen, für thatsächliche Verhältnisse oder Vorstellungen erwecken sollen, die wir verwirklichen können, wir vorläufig nicht Formeln gebrauchen dürfen, die condensirte Kerne mit Paraverkettung enthalten.

---

285. C. U. Zanetti und A. Cimatti: Ueber die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Seit den Untersuchungen von Ciamician uad Dennstedt über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Pyrrol sind auf diesem Gebiete keine weiteren derartigen Versuche veröffentlicht worden; im Hinblick auf das Interesse, welches die hydrirten Pyrrolbasen beanspruchen, haben wir uns vorgenommen, verschiedene Pyrrolderivate dem Hydrirungsprocess zu unterwerfen. Wir müssen hier allerdings gleich vorausschicken, dass, wie es scheint, nicht alle Pyrrole sich dem Stammkörper analog verhalten; vielmehr hat es sich, z. B. in dem vorliegenden Falle erwiesen, dass die Reaction einen ganz unerwarteten Verlauf nehmen kann [1]).

Wenn man das symmetrische $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol [2]) mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung nach dem Vorbilde der Pyrrolindarstellung mehrere Tage lang kocht, entsteht ein Basengemenge, aus welchem wir vorderhand eine Verbindung der Formel

$$C_{12}H_{17}N$$

abscheiden konnten. Ueber die Constitution dieses Körpers können

[1]) Das eigenthümliche Verhalten des $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrols und das steigende Interesse, welches das Pyrrolidin, als Muttersubstanz einiger Pflanzenbasen, gegenwärtig beansprucht, haben mich veranlasst, die Reduction der Pyrrole einem erneuerten, eingehenderen Studium zu unterwerfen, worüber in Bälde berichtet werden wird. G. Ciamician.

[2]) Diese Berichte 18, 225.

wir nichts mit Bestimmtheit aussagen; seine Eigenschaften erinnern in manchen Punkten an die Dihydropyridine, welche durch Methylirung des Pyrrols entstehen. Wir hoffen in Bälde auf diese Frage zurückkommen zu können.

Das $\alpha\alpha$-Dimethylpyrrol wurde, wie gesagt, nach dem Verfahren von Ciamician und Dennstedt[1]) mit Zinkstaub und Essigsäure (1.06) behandelt, und das Reactionsproduct nach derselben Methode weiter verarbeitet. Bei der Destillation des erhaltenen rohen Chlorhydrates mit Kali bemerkten wir jedoch, dass wider alle Erwartung die übergehende Base einen sehr eigenthümlichen Geruch besass, sich in Wasser schwer löste und an der Luft leicht röthete. Alle diese Eigenschaften liessen uns sofort erkennen, dass es sich hier nicht um ein Dimethylpyrrolin handeln konnte, sondern dass eine Verbindung ganz anderer Natur entstanden war.

Die Base wurde wieder in Salzsäure gelöst, wobei eine grünliche, rothschillernde Flüssigkeit entstand, und der durch Eindampfen erhaltene, stark gefärbte Salzrückstand, zur Entfernung des gebildeten Salmiaks, mit Alkohol ausgezogen. Das gereinigte Chlorhydrat liefert, aus einem Gemenge von Methylalkohol und Aether krystallisirt, kleine zu Warzen vereinigte Nadeln, welche bei 242—244° schmelzen; in den Mutterlaugen sind jedoch andere, noch nicht näher untersuchte Substanzen enthalten. Da sich das erwähnte Chlorhydrat seiner grossen Löslichkeit halber nicht gut reinigen liess, haben wir es durch Fällung mit Pikrinsäure in wässriger Lösung in das Pikrat verwandelt. Letzteres entsteht als kanariengelbe Fällung, die, aus 75-procentigem Methylalkohol wiederholt umkrystallisirt, kurze Nadeln bildet, welche gegen 200° schmelzen.

Aus dem Pikrate haben wir nun die Base wieder freigemacht. Bei der Destillation mit Kali im Dampfstrom geht sie als ein leicht erstarrendes Oel über, welches sich an der Luft rosenroth färbt. Die feste Krystallmasse wurde aus Petroläther umkrystallisirt. Wir haben sie in Form von langen, farblosen, bei 74—75° schmelzenden Nadeln erhalten, die jedoch, auch im Vacuumexsiccator, sich leicht etwas röthen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{12}H_{17}N.$$

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N$.

Procente: C 82.28, H 9.71.

Gef. » » 82.47, 82.31, » 9.90, 9.70.

» Ber. für $C_{12}H_{19}N$.

Procente: C 81.35, H 10.73.

Die um zwei Wasserstoffe reichere Formel, $C_{12}H_{19}N$, scheint somit ausgeschlossen zu sein.

[1]) Diese Berichte 16, 1536.

Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}N)_2 . H_2PtCl_6$, scheidet sich als hellgelbe Fällung aus und krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in gelben, bei 241—242° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{17}N)_2 . H_2PtCl_6$.

Procente: C 37.94, H 4.74, Pt 25.56.

Gef. » » 37.54, 37.58, » 5.04, 5.08, » 25.65, 25.70, 25.62.

Bologna, 27. Juni 1897.

286. M. Dennstedt: Vereinfachung der organischen Elementar-Analyse.

[Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 22. Juni, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die jetzt allgemein üblichen Methoden der organischen Elementar-Analyse haben sich zu einem hohen Grade von Umständlichkeit entwickelt, die sich besonders dann empfindlich bemerkbar macht, wenn neben den gewöhnlichen organischen Elementen (C, H, N) auch noch Halogen und Schwefel zu bestimmen sind.

Schon im Jahre 1864 hat Warren[1]) eine Methode angegeben, um in organischen Substanzen neben Kohlenstoff und Wasserstoff in einer Operation auch Chlor oder Schwefel zu bestimmen.

Er verbrennt im beiderseits offenen Rohr im Sauerstoffstrom, benutzt als Sauerstoff übertragendes Mittel Kupferoxyd-Asbest und hält bei chlorhaltigen Substanzen das Chlor mit besonders vorsichtig hergestelltem braunem Kupferoxyd zurück, das, durch einen besonderen eisernen Kasten geschützt, auf etwa 350° erhitzt wird. Bei schwefelhaltigen Substanzen wird der Schwefel in ähnlicher Weise durch Bleisuperoxyd zurückgehalten. Nach der Verbrennuug, wobei Wasser und Kohlensäure wie gewöhnlich gesammelt und gewogen werden, wird im ersten Falle zur Chlorbestimmung der gesammte Rohrinhalt mit verdünnter Salpetersäure, im zweiten Falle zur Schwefelbestimmung mit einer concentrirten Kaliumbicarbonatlösung ausgezogen, und in den so erhaltenen Lösungen das Chlor oder die Schwefelsäure nach bekannten analytischen Methoden bestimmt. Eine gleichzeitige Bestimmung von Chlor und Schwefel hat Warren nicht versucht. Die Hoffnung Warren's, dass diese Methode allen anderen vorgezogen werden würde, hat sich nicht erfüllt.

Das ist nicht zu verwundern, denn das Verfahren ist nicht viel einfacher, als wenn man Chlor oder Schwefel neben der Verbrennung in bekannter Weise bestimmt. Eine solche Methode hat jedoch nur

[1]) Z. f. analyt. Chem. 5, 169.

dann Hoffnung auf allgemeine Einführung, wenn sie bei genügender Genauigkeit nicht wesentlich umständlicher ist und nicht mehr Zeit beansprucht, als eine gewöhnliche Verbrennung.

Das folgende Verfahren scheint mir diesen Ansprüchen zu genügen, es gestattet in einer Operation neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Halogen und Schwefel zu bestimmen, gleichgültig ob diese Elemente allein oder zusammen vorkommen und ob die Substanz stickstofffrei oder stickstoffhaltig ist.

Die Verbrennung geschieht im beiderseits offenen Rohr im Sauerstoffstrom, als Sauerstoff übertragendes Mittel kann weder Kupferoxydasbest, wie ihn Warren, noch Platinasbest, wie ihn später Kopfer[1]) anwendete, benutzt werden, da beide Chlor und Schwefel zurückhalten. Nur Platinmohr ist brauchbar, das sich in einfacher Weise in sehr poröser Form durch schroffes Glühen eines beliebigen organischen Platindoppelsalzes, ich habe Pyridinchloroplatinat benutzt, darstellen lässt. Eine Schicht von 6—8 cm Länge reicht vollkommen aus, es genügen daher wenige Gramm. Da die Verbrennung von vornherein im Sauerstoffstrom vorgenommen wird, so ist vorsichtiges Erhitzen, das niemals bis zur hellen Rothgluth gesteigert zu werden braucht, durchaus geboten; ich habe mich daher von jeglichem Verbrennungsofen emancipirt und benutze zum Schutze des Verbrennungsrohrs eine einfache, etwa 80 cm lange eiserne Rinne von bootartigem Querschnitt, damit sie fester auf ihren Unterlagen ruhe. Zum Schutze des Glasrohrs befindet sich an ihrem Boden ein ganz schmaler Streifen Asbestpappe.

Die eiserne Rinne ruht auf 5 ganz einfachen, aus starkem Eisenblech geschnittenen, mit Fuss versehenen Stützen, die oben einen Ausschnitt tragen, in den das eiserne Rohr genau hineinpasst; die Stützen sind etwa 19 cm hoch, oben 6 und unten 10 cm breit, sie dienen gleichzeitig als Schutz gegen die strahlende Wärme für die kälter zu haltenden Stellen des Rohrs und können für jeden Fall passend aufgestellt und verschoben werden.

Die 6—8 cm lange Schicht Platinmohr liegt etwa in der Mitte des etwa 83 cm langen Verbrennungrohrs und wird durch kleine Pfropfen von Platindrahtnetz an ihrer Stelle festgehalten. Das Rohr wird erhitzt durch 2 Teklubrenner[2]) mit länglichem Schlitz und ist, um die Wärme zusammenzuhalten, mit einem aus Eisenblech gebogenen und mit Asbestpappe gefütterten Dach überdeckt. Diese Dächer stammen von Fritsch[3]) und haben sich für diesen Zweck als ausserordentlich praktisch erwiesen.

[1]) Z. f. analyt. Chem. **17**, 1.

[2]) Z. f. angew. Chem. 1892, 235. [3]) Ann. d. Chem. **294**, 83.

Der Verlauf der Verbrennung ist nun folgender: Nachdem in den vorderen Theil des Rohres die gleich zu beschreibenden Absorptionsmittel eingebracht und Chlorcalciumrohr und Kaliapparat angeschlossen sind, wird die Substanz im gewogenen Platin- oder Porzellan-Schiffchen in den hinteren Theil des Rohrs und, je nach Flüchtigkeit oder Zersetzbarkeit, mehr oder weniger nahe dem Platinmohr eingebracht.

Nachdem die Luft durch einen lebhaften Sauerstoffstrom verdrängt worden ist — während der ganzen Dauer der Verbrennung ist der Sauerstoffstrom so zu reguliren, dass man noch die Blasen im Kaliapparat bequem zählen kann — werden die beiden Brenner unter dem Platinmohr entzündet. Sobald das Platin schwach rothglühend ist, wird mit einem dritten, gewöhnlichen, halb hoch brennenden Bunsenbrenner der hinterste Theil des Rohres in der Nähe des Stopfens so stark erhitzt, dass man das Glas noch eben mit dem Finger berühren kann; es ist das nothwendig, um zu verhindern, dass sich hier trotz des starken Sauerstoffstroms etwa rückwärts diffundirende Substanz oder Zersetzungsproducte niederschlagen, die dann schwer wieder zu entfernen sind.

Nunmehr entzündet man einen vierten Bunsenbrenner, und je nach der Flüchtigkeit oder Zersetzlichkeit der Substanz nähert man schneller oder langsamer diese kleinere oder grössere Flamme dem Schiffchen.

Die Verbrennung verläuft ganz regelmässig, wenn man nur stets für überschüssigen Sauerstoff sorgt, gewöhnlich unter starker Verkohlung. Ist die Verkohlung vollständig, dann ist jede weitere besondere Vorsicht unnöthig; man macht die Flamme hoch, nimmt auch wohl die hinterste Flamme zu Hülfe, stülpt auch über den hinteren Theil des Rohrs ein Eisendach, und dann geht die vollständige Verbrennung in überraschend kurzer Zeit vor sich, indem man nur von Zeit zu Zeit den Brenner entsprechend vorwärts schiebt.

Wesentlich für das Gelingen der Verbrennung ist steter Ueberschuss an Sauerstoff, der namentlich bei flüchtigen Substanzen nur durch sehr vorsichtiges Erhitzen erreicht wird; tritt Mangel an Sauerstoff ein, so kann unverbrannte Substanz über das Platin gehen, es können auch leichte, ganz ungefährliche Verpuffungen eintreten; es genügt aber sehr wenig Erfahrung und Geschicklichkeit, um diese Uebelstände zu vermeiden.

Die Furcht vor Explosionen, die Warren noch veranlasste, das ganze Rohr locker mit Kupferoxydasbest auszufüllen, ist ganz unbegründet; nur ist bei sehr flüchtigen Substanzen nöthig, den hinteren Theil des Rohres auf irgend eine Weise, z. B. durch Asbestpappe, vor der Wärme zu schützen oder kühl zu halten.

In dieser Beziehung verweise ich auf Zielkowsky und Lepéz[1]), die bei Beschreibung ihrer Methode zur Bestimmung von Halogen und Schwefel in organischen Substanzen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom auch hier brauchbare Vorsichtsmaassregeln genau angeben.

Ist die Substanz stickstoffhaltig, so verbrennt ein Theil des Stickstoffs zu Stickstoffdioxyd. Um dies zurückzuhalten, werden zwei mit Bleisuperoxyd beschickte Porzellanschiffchen in den vorderen Theil des Verbrennungsrohrs gebracht und hier auf etwa 150° erwärmt. Schon das zweite Schiffchen zeigt kaum noch Gewichtszunahme (höchstens 1 mg), ein drittes Schiffchen nimmt nichts mehr auf.

Zur Regulirung der Temperatur ist keine besondere Schutzvorrichtung, wie sie z. B. Warren und Kopfer für nöthig halten, erforderlich, sondern man stellt unter das Rohr einen sehr kleinen Brenner mit sehr kleiner Flamme und stülpt ebenfalls ein Eisendach über das Rohr; kann man das Rohr für einen Augenblick noch eben mit dem Finger berühren, so hat es die richtige Temperatur.

Ich habe in allen Fällen auch diese Porzellanschiffchen gewogen und nach der Verbrennung zurückgewogen. Das Wägen dieser und der weiterhin noch zu beschreibenden Schiffchen geschieht in nummerirten Wägegläschen, die auf einer Seite mit kleinen Glasfüssen versehen sind, damit sie bequem auf die Waage gestellt werden können.

Um mich zu überzeugen, dass die Gewichtszunahme des Bleisuperoxyds nur durch Stickstoffdioxydaufnahme bedingt ist, habe ich das Bleisuperoxyd mit 33-proc. Alkohol aufgenommen, der das gebildete Bleinitrat leicht und vollständig löst. Wasser ist nicht anwendbar, weil sich damit basische Salze bilden.

Füllt man die Flüssigkeit auf 100 ccm auf, filtrirt einen aliquoten Theil ab, dampft in einer gewogenen Platinschaale auf dem Wasserbade ein und trocknet bei 100°, so ergiebt die Gewichtszunahme berechnet auf 100 ccm die Menge des gebildeten Bleinitrats; dies steht in absoluter Uebereinstimmung mit der durch Stickstoffdioxydaufnahme bedingten Gewichtszunahme der Schiffchen.

Enthält die zu analysirende Substanz nur Kohlenstoff und Wasserstoff (Sauerstoff) so reicht hier ein 50—60 cm langes Rohr vollkommen aus; um aber dasselbe Rohr für alle Fälle benutzen zu können, wende ich stets die schon beschriebene 80 cm lange Eisenrinne und ein einige Centimeter längeres Glasrohr an; es genügt dann ausser dem ganz niedrigen Brenner, der den vorderen Theil auf etwa 150° erhitzt, noch eine ganz kleine Flamme in der Nähe des Stopfens, um dort die Condensation von Wasser zu verhüten.

---

[1]) Z. f. analyt. Chem. 1885, 605.

Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff und Wasserstoff (Sauerstoff) noch Halogen, so wird zur Absorption des Halogens molekulares Silber in Silberschiffchen benutzt. Die etwa 6—8 cm langen Schiffchen sind in ganz einfacher Weise aus Silberblech zusammengebogen, mit einem kleinen Henkel aus Silberdraht versehen und mit molekularem Silber gefüllt. Zwei solche gewogene Silberschiffchen wurden in das Verbrennungsrohr einige Centimeter entfernt von dem Platinschwamm eingebracht und durch eine ganz kleine Tecluflamme mit Schlitz auf etwa 200—300° erwärmt. Um die Wärme zusammenzuhalten, legt man ein Eisendach darüber. Die Temperatur darf nicht so hoch werden, dass das gebildete Halogensilber zum Schmelzen kommt, weil sonst beim Erkalten die Schiffchen am Glasrohre anbacken und Verluste entstehen können.

Fast das gesammte Halogen wird schon vom ersten Schiffchen zurückgehalten, im zweiten findet man höchstens $^1/_{10}$ der Gesammtmenge, ein drittes nimmt nichts mehr auf.

Die Gewichtzunahme der Silberschiffchen ergiebt die Menge des Halogens; die Resultate sind absolut genau, ich will mich jedoch darauf beschränken, zum Schluss nur eine Beleganalyse für den complicirtesten Fall anzugeben.

Die ganze Bestimmung verlangt demnach nur vier Wägungen mehr, als eine gewöhnliche Verbrennung.

Ist gleichzeitig auch Stickstoff vorhanden, so wird das gebildete Stickstoffdioxyd in der oben geschilderten Weise durch Bleisuperoxyd in zwei Porzellanschiffchen, die in diesem Fall nicht gewogen zu sein brauchen, zurückgehalten.

Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff, Wasserstoff (Sauerstoff) nur Schwefel, so wird genau in derselben Weise verfahren, nur sind auch die Bleisuperoxydschiffchen zu wägen.

Der grösste Theil des Schwefels, manchmal sogar der gesammte Schwefel, es richtet sich das mit nach dem zufällig getroffenen Sauerstoffüberschuss und nach der Menge des gebildeten Wassers, verbrennt im Sauerstoffstrom mit Platinschwamm zu Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird vollständig von den beiden Silberschiffchen zurückgehalten, die Gewichtszunahme ist als SO_4 zu berechnen.

Ein Theil des Schwefels, gewöhnlich $^1/_4$ bis $^1/_5$, verbrennt aber nur zu Schwefligsäure, die vollständig von den beiden vorgelegten Bleisuperoxydschiffchen festgehalten wird. Die Gewichtszunahme dieser Schiffchen ist als SO_2 zu berechnen.

Auch die Schwefelbestimmungen sind vollkommen genau.

Ist die zu verbrennende, schwefelhaltige Substanz auch gleichzeitig stickstoffhaltig, so wird das bei der Verbrennung gebildete Stickstoffdioxyd ebenfalls von dem Bleisuperoxyd absorbirt.

Man hat dann, wie beschrieben, mit 33-proc. Alkohol, worin Bleisulfat absolut unlöslich ist, zu extrahiren, auf 100 ccm aufzufüllen und einen aliquoten Theil einzudampfen.

Das so erhaltene, auf die Gesammtmenge umgerechnete Bleinitrat ergiebt die Menge NO_2, die von der Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen abzuziehen ist. Der bleibende Rest der Gewichtszunahme ist als SO_2 zu berechnen.

Obwohl die Resultate sehr genau ausfallen, kann man die Analyse noch dadurch controlliren, dass man das Bleisuperoxyd mit starker Kaliumbicarbonatlösung unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen lässt. Man kann dann auf 100 ccm auffüllen und, um das Auswaschen zu sparen, nur einen aliquoten Theil filtriren und zur Schwefelbestimmung benutzen. Da die Flüssigkeit aber leicht filtrirt, so kann man andererseits auch die ganze Menge filtriren und nach genügendem Auswaschen mit Salzsäure ansäuern und mit Chlorbaryum ausfällen. Nach meinen Erfahrungen ist diese doppelte Schwefelbestimmung überflüssig, da man nach der ersten einfacheren Methode vollkommen genaue Resultate erhält.

Auch die gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel neben Kohlenstoff und Wasserstoff ist eine ausserordentlich einfache Sache.

Vorgelegt werden wieder 2 Silberschiffchen mit molekularem Silber und 2 Porzellanschiffchen mit Bleisuperoxyd; sämmtliche Schiffchen natürlich gewogen.

Die Silberschiffchen nehmen das ganze Halogen auf und den grössten Theil, manchmal sogar die ganze Menge, des Schwefels als schwefelsaures Silber. Ihre Gewichtszunahme besteht daher aus Halogen und SO_4, die Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen besteht in SO_2.

Um das von den Silberschiffchen aufgenommene Halogen vom Schwefel zu trennen, verfährt man am einfachsten derart, dass man die vorsichtig herausgenommenen Schiffchen, nachdem sie zurückgewogen sind, in engen Reagenzgläsern mit verdünnter Cyankaliumlösung übergiesst und verkorkt einige Stunden stehen lässt. Das Halogensilber und das schwefelsaure Silber gehen in Lösung, die filtrirte Lösung mit den Waschwässern wird, natürlich mit der nöthigen Vorsicht, mit Salzsäure angesäuert, die Blausäure im Abzuge weggekocht, wobei sich das Halogensilber zusammenballt, filtrirt, und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und bestimmt. Daraus berechnet sich die Menge des Schwefels. Diese Menge und die Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen, als SO_2 berechnet, ergiebt genau die Gesammtmenge des Schwefels.

Zieht man von der Gewichtszunahme der Silberschiffchen die darin gefundene Menge Schwefel, als SO_4 berechnet, ab, so erhält man das Gewicht des Halogens.

Die Bestimmungen fallen sehr genau aus.

Ich habe auch versucht, das Halogensilber aus der Cyankaliumlösung erst durch Salpetersäure zu fällen und zu bestimmen, habe damit aber weniger genaue Resultate erhalten und aus nicht aufgeklärtem Grunde stets zu viel Halogen gefunden. Ausserdem muss dann das Filtrat vor der Fällung der Schwefelsäure zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure abgedampft werden.

Der letzte und complicirteste Fall ist nun der, dass die Substanz neben Kohlenstoff und Wasserstoff (Sauerstoff), Halogen und Schwefel auch noch Stickstoff enthält.

In diesem Falle nehmen die Bleisuperoxydschiffchen ausser dem Schwefeldioxyd auch Stickstoffdioxyd auf, man hat sie dann, wie beschrieben, mit 33-proc. Alkohol zu extrahiren, auf 100 ccm aufzufüllen, einen aliquoten Theil einzudampfen, das gefundene Bleinitrat als NO_2 auf die Gesammtmenge zu berechnen und von der Zunahme der Bleisuperoxydschiffchen abzuziehen, die bleibende Gewichtszunahme ist SO_2.

Als Beispiel dieses complicirtesten Falls diene die Analyse des *p*-Bromphenylsulfoharnstoffs

$$CS(NH \, . \, C_6H_4Br)_2$$

Angewandt: 0.2027

Gefunden: $H_2O = 0.0511$

$H = 0.005677 = 2.80$ pCt.

$CO_2 = 0.3006$

$C = 0.081982 = 40.44$ pCt.

Zunahme des ersten Silberschiffchens = 0.1176

» » zweiten » = 0.0080

$SO_4 + Br = 0.1256$

Zunahme des ersten Bleisuperoxydschiffchens = 0.01590

» » zweiten » = 0.00100

$NO_2 + SO_2 = 0.01690$

Bleinitrat in 94.2 ccm 0.0353

« 100 « 0.0382

Daraus folgt NO_2 = 0.01061

$NO_2 + SO_2$ = 0.01690

NO_2 = 0.01061

SO_2 = 0.00629

$S = 0.003145 = 1.55$ pCt.

$Ba\,SO_4 = 0.0998$

$SO_4 = 0.04112$

$S = 0.01391 = 6.76$ pCt.

$S = 8.31$ pCt.

$SO_4 + Br = 0.12560$

$SO_4 = 0.04112$

$Br = 0.08448 = 41.67$ pCt.

Ber. Procente: H 2.59, C 40.31, S 8.29, Br 41.45.

Gef. « « 2.80, « 40.44, « 8.31, « 41.67.

Zum Schluss stelle ich die Vortheile des beschriebenen Verfahrens zusammen: Ersparniss an Zeit, an Arbeit, an Material, an Gas, Entbehrlichkeit eines Verbrennungsofens und eines besonderen Verbrennungsraums. Die Verbrennung lässt sich auf jedem, durch ein einfaches Brett geschützten Arbeitstisch ausführen und bedarf keiner besonderen Wartung, so dass man dabei anderen Laboratoriumsarbeiten nachgehen kann. Ist die Verbrennung einmal im Gange, so beschränkt sich die ganze Arbeit darauf, von Zeit zu Zeit, etwa jede 10 Minuten, die zur eigentlichen Verbrennung dienende Flamme um einige Millimeter vorwärts zu rücken. Schonung der Glasröhren — ich habe bis zu 25 Verbrennungen mit demselben Rohre ausgeführt. Endlich grosse Genauigkeit der erzielten Resultate.

Herrn Dr. Göhlich, der mich bei Ausarbeitung der Methode mit unermüdlichem Eifer unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank aus.

Obwohl die für das beschriebene Verfahren nothwendigen eisernen Vorrichtungen so einfacher Art sind, dass man sie von jedem Schlosser leicht herrichten lassen kann, hat sich die Firma Kaehler & Martini in Berlin, Wilhelmstrasse 50, doch bereit erklärt, diese sowohl, wie auch die sonst nothwendigen Geräthe, wie silberne Schiffchen, Wägegläser usw. zusammenzustellen und zum Verkauf bereit zu halten.

287. Alfred Kirpal: Beitrag zur Reduction aromatischer Nitrokörper.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

Im Sommersemester 1895 habe ich in Zürich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Bamberger *p*-Nitrobenzaldehyd in wässriger Lösung mit Zinkstaub reducirt, in der Absicht, das Hydroxylaminderivat herzustellen. Wie Bamberger und Friedmann[1]) gezeigt haben, resultirt bei der Reduction von *m*-Nitrobenzaldehyd ein zu *m*-Nitrosobenzaldehyd oxydirbares Condensationsproduct des Hydroxylaminderivates, während das Hydroxylamin selbst nicht gefunden werden konnte.

Bei der Reduction des *p*-Nitrobenzaldehydes konnte ich ebenfalls das Hydroxylaminderivat nicht erhalten, aber auch ein dem obigen ähnliches Condensationsproduct konnte nicht erhalten werden. Das Reductionsproduct ist wenig beständig und wird in wässriger Lösung

[1]) Diese Berichte 28, 250.

schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. Hierbei scheidet sich ein gelbrother Niederschlag ab, diesen habe ich untersucht und fand, dass er zum grossen Theil aus *p*-Azoxybenzaldehyd besteht.

Reduction von *p*-Nitrobenzaldehyd.

2 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 150 ccm Wasser zum Kochen erhitzt und 12 g Zinkstaub, von bekannter Qualität, in die siedende Lösung eingetragen, durch zeitweises Erhitzen wurde die Masse 5 Minuten lang in ziemlich kräftiger Reaction gehalten, dann wurde unter Luftabschluss rasch gekühlt, um unveränderten Aldehyd abzuscheiden. und vom Zinkstaub abfiltrirt. Durch das grünlich-gelb gefärbte Filtrat wurde längere Zeit Luft durchgeblasen, gelindes Erwärmen beschleunigt die Oxydation. Es scheidet sich eine reichliche Menge eines rothgelben Niederschlages ab. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und mit hochsiedendem Ligroïn extrahirt; hierbei geht der grösste Theil in Lösung, der Rückstand ist roth gefärbt und wurde nicht näher untersucht. Aus der heissen Ligroïnlösung krystallisirt ein gelb gefärbter Körper vom Schmp. 188°. Zur weiteren Reinigung wurde er in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt. hierauf aus Benzol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält so hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 194°. Es lag die Vermuthung nahe, dass der Körper *p*-Azoxybenzaldehyd sei, die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung bestätigten die Annahme.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2$.

	Procente:	C 66.14,	H 3.93,	N 11.02.
Gef.	»	» 65.99,	» 4.29,	» 11.04.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab:

Lösungsmittel Benzol.	Mol.-Gew.	Gef. 262,
	»	Ber. 254.

Wegen der verhältnissmässig schweren Löslichkeit der Substanz in Benzol wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode vorgenommen:

Lösungsmittel Benzol.	Mol.-Gew.	Gef. 247,
	»	Ber. 254.

p-Azoxybenzaldehydhydrazon.

p-Azoxybenzaldehyd (1 Mol.) wurde in Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von Phenylhydrazin (2 Mol.) in Eisessig versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Hydrazon nahezu quantitativ aus der sauren Lösung ab. Es wird abfiltrirt. mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge scheidet, mit Wasser versetzt, nur noch eine geringe Menge des Hydrazons ab.

Das Hydrazon ist rothgelb und krystallisirt aus heissem Aceton in kleinen Nädelchen, welche bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{22}ON_6$.

	Procente:	C 71.88,	H 5.06,	N 19.36.
Gef.	»	» 71.70,	» 5.20,	» 19.80.

p-Azoxybenzoësäure.

p-Azoxybenzaldehyd wird in Eisessig gelöst und hierzu die berechnete Menge Bichromat, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, hinzugefügt. Sogleich tritt eine lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit färbt sich grün, gleichzeitig scheidet sich ein grauweisser Niederschlag ab. Da dieser Niederschlag in allen angewandten Lösungsmitteln fast unlöslich war, konnte er nur durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure gereinigt werden. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen gegen 240°. Eine Stickstoffanalyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_5N_2$.

	Procente:	N 9.79.
Gef.	»	» 9.91.

Die Arbeit Gattermann's[1]) über die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper veranlasste mich, meine seinerzeit vorgenommenen Untersuchungen wieder aufzunehmen. Gattermann fand nämlich bei der Reduction von *p*-Nitrobenzaldehyd, auf elektrolytischem Wege, einen Körper von der Zusammensetzung

O
/ \
$NO_2 . C_6H_4 . CH . N . C_6H_4 . CHO$

der bei der Oxydation mit Eisenchlorid in *p*-Nitroso- und *p*-Nitro-Benzaldehyd gespalten wird.

Ich habe nun erwartet durch entsprechende Modification der Reductionsmethode mit Wasser und Zinkstaub, den Gattermann'schen Körper aus *p*-Nitrobenzaldehyd darstellen zu können. Bislang ist mir dies nicht gelungen, doch habe ich durch Oxydation des Reductionsproductes mit Eisenchloridlösung *p*-Nitrosobenzaldehyd erhalten.

Hierbei gab folgendes Verfahren die beste Ausbeute:

In die siedende Lösung von 4 g *p*-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm Wasser wurden 20 g Zinkstaub eingetragen, die Masse 3 Minuten lang in kräftiger Reaction erhalten, dann wurde rasch vom Zinkstaub abfiltrirt. Die klare Lösung wird nun unter Durchleiten von Wasserdampf allmählich mit 10-procentiger Eisenchloridlösung versetzt. Anfangs scheidet sich aus der Lösung ein gelber Niederschlag ab, der noch nicht näher untersucht wurde, und nachdem etwa 60 ccm Eisen-

[1]) Diese Berichte, **29**, 3037.

chloridlösung zugeflossen sind, beginnt im Kühler die charakteristische Abscheidung des Nitrosokörpers; ein gleichzeitiges Auftreten von Nitrobenzaldehyd war nicht zu bemerken, und es wurde der *p*-Nitrosobenzaldehyd sofort rein erhalten, wenigstens gab er ohne weitere Reinigung genau den von Gattermann angegebenen Schmelzpunkt von 138°.

Weitere diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums. Prag, im Juni 1897.

---

288. J. Plöchl und B. Mayer: Ueber Phenylglycerinsäuren.

(Chemisches Laboratorium der königl. technischen Hochschule München.)

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die gewöhnliche Zimmtsäure kann auf dreierlei Art in Phenylglycerinsäure übergeführt werden. Die ersten, welche Phenylglycerinsäure darstellten, waren Anschütz und Kinnicutt[1]). Sie gelangten auf Umwegen zur genannten Säure, indem sie die Zimmtsäure zunächst esterificirten, Brom addirten, den Dibromhydrozimmtsäureester durch Einwirkung von benzoësaurem Silber ins Dibenzoat verwandelten und dieses mit alkoholischem Kali zersetzten. Sie beschreiben die so erhaltene Phenylglycerinsäure als eine faserig-krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer, in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlösliche Masse, die ungefähr bei 117° schmilzt und bei 100° schon Zersetzung erleidet.

Einige Jahre später erhielt Lipp[2]) Phenylglycerinsäure als Zersetzungsproduct der Phenoxacrylsäure neben Phenylacetaldehyd. Er macht über die so erhaltene Säure folgende Angaben; sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Aether, in Benzol und Chloroform ist sie in der Kälte fast unlöslich. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt sie in durchsichtigen glänzenden Blättchen, die dem monoklinen System angehören. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143—144°, wobei schwache Zersetzung stattfindet. Die grosse Differenz im Schmelzp. seiner Säure im Vergleich zur Anschütz-Kinnicutt'schen veranlasste Lipp, um die Identität der beiden Säuren festzustellen, den wohlcharakterisirten Dibenzoylester herzustellen. Er erhitzte den Ester seiner Phenylglycerinsäure mit Benzoylchlorid auf 150° und isolirte aus dem Reactionsproduct in der That den Anschütz-Kinnicutt'schen Ester mit all seinen Eigenschaften.

---

[1]) Diese Berichte **12**, 537.

[2]) Diese Berichte **16**, 1286.

Lipp zieht daraus den Schluss, dass beide Säuren identisch sein müssen; er führt die grosse Differenz im Schmelzpunkt auf Verunreinigungen der Anschütz-Kinnicutt'schen Säure zurück, die der Phenylglycerinsäure schwer zu entziehen seien.

Eine dritte Angabe über Darstellung von Phenylglycerinsäure rührt von Fittig[1]) her. Ruer[2]), ein Schüler Fittig's oxydirte die Zimmtsäure bei niederer Temperatur mit Kaliumpermanganat und beschreibt die hierbei erhaltene Phenylglycerinsäure wie folgt: in Wasser ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in prächtigen tafelartigen Krystallen vom Schmp. 141 — 142°, aus warmem Aether krystallisirt die Säure in kleinen flachen Nädelchen. Er findet, dass seine Säure mit der Lipp'schen identisch ist, und schliesst sich hinsichtlich der Phenylglycerinsäure von Anschütz und Kinnicutt der Ansicht Lipp's an, dass die beiden Forscher die Phenylglycerinsäure nicht in reinem Zustande unter Händen gehabt hätten.

Darnach existirt also die Phenylglycerinsäure bis jetzt nur in der von Lipp bezw. Ruer genauer untersuchten Form, obgleich man aus theoretischen und Erfahrungs-Gründen Isomere voraussehen kann.

Uns schien die Beweisführung Lipp's einen Fehler zu verrathen, sie war etwas zu kurz gegriffen; denn was bürgt dafür, dass nach einer so gewaltsamen Reaction (Einführung von zwei Benzoylgruppen bei 150°) die Anordnung der Atome in der erhaltenen Verbindung noch dieselbe ist wie vorher? Hätte Lipp den erhaltenen Anschütz-Kinnicutt'schen Dibenzoylester nach Angabe dieser Forscher auch wieder verseift, dann hätte er sich von der Nichtidentität seiner Säure mit der Anschütz-Kinnicutt'schen leicht überzeugen können.

Im Nachstehenden soll gezeigt werden, dass die Anschütz-Kinnicutt'sche Phenylglycerinsäure in der That existirt, dass sie von der Lipp-Ruer'schen ebenso verschieden ist, wie die Traubensäure von der Mesoweinsäure oder das Isohydrobenzoïn vom Hydrobenzoïn. Zu diesem Behufe war eine eingehende Untersuchung der nach den verschiedenen Methoden erhältlichen Phenylglycerinsäuren sowohl wie ihrer Derivate geboten.

A. Phenylglycerinsäure nach Anschütz-Kinnicutt.

Zur Darstellung dieser Säure verfuhren wir ganz nach den Angaben der Autoren, nur mit dem Unterschied, dass wir die Umsetzung des Dibromhydrozimmtsäureesters mit benzoësaurem Silber in Toluollösung der Einfachheit halber im Autoclaven vornahmen[3]). Als Nebenproduct konnten wir die Bildung von Phenylpropiolsäure constatiren, welche sowohl durch ihre Eigenschaften, Schmp. 137° und Wasser-

[1]) Diese Berichte 21, 919. [2]) Inaug.-Dissert. Strassburg 1889.
[3]) Diese Berichte 11, 1219.

löslichkeit als durch Elementaranalyse identificirt wurde. Der Dibenzoylester wurde in der angegebenen Weise durch alkoholisches Kali verseift, der Alkohol auf dem Wasserbad verdampft, der Salzrückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure übersättigt, die ausgefällte Benzoësäure filtrirt und das Filtrat nach dem Concentriren auf dem Wasserbad wiederholt mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge stellen noch keineswegs auch nur annähernd reine Phenylglycerinsäure dar, sondern enthalten noch viel Benzoësäure und harzige Bestandtheile. Um sie hiervon zu befreien, ist es zweckmässig, die exsiccatortrockne Masse wiederholt abwechselnd mit Chloroform und Benzol zu behandeln. Man erhält so die Säure mit dem von Anschütz und Kinnicutt angegebenen Schmp. 117° als eine schneeweisse krystallinische Masse. Löst man schliesslich die so gereinigte Verbindung in warmem Aether, so krystallisirt sie in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche den Schmp. 120—121° zeigen, der selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren sich nicht mehr ändert.

Die Analyse bestätigte, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung der Phenylglycerinsäure vorliegt[1]).

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_4$.

	Procente:	C 59.34,	H 5.49.
Gef.	»	» 59.21,	» 5.62.

Anschütz und Kinnicutt haben ebenfalls von der Säure sowohl wie vom Silbersalz scharf stimmende Analysenzahlen erhalten, die sie jedoch nicht angaben.

Phenylhydrazid der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121°.

Gleiche Mengen Säure und Phenylhydrazin wurden im Oelbad auf 125° erhitzt. Alsbald tritt eine lebhafte Reaction ein, die von Gasentwickelung begleitet ist. Unterbricht man jetzt und lässt erkalten, so erstarrt der Inhalt zu einer glasigen Masse, welche wiederholt mit Benzol ausgekocht, einen flockigen Körper sich ausscheiden lässt, der das gesuchte Hydrazid darstellt. Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in schwach gelblich gefärbten, tafelförmigen Krystallen. Der Schmp. liegt bei 177°. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid giebt es die für Phenylhydrazide charakteristische rothviolette Färbung.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_3$.

	Procente:	C 66.17,	H 5.88,	N 10.29.
Gef.	»	» 66.21,	» 6.44,	» 10.25.

[1]) Vergl. auch Leschhorn, Inaugural-Dissertation Würzburg 1884.

Phenylbrommilchsäure aus Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121°.

$C_6H_5 . CHBr . CH(OH) . COOH$.

5 g Säure wurden in etwa 30 g rauchende Bromwasserstoffsäure eingetragen, wobei allmählich Lösung eintrat. Nach 3-tägigem Stehen hatte sich eine reichliche Krystallisation der gebromten Säure gebildet, welche abgesaugt und aus heissem Chloroform umkrystallisirt wurde; die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 156—157°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Chloroform, in Benzol löst sie sich schwierig. In warmem Wasser ist sie ebenfalls löslich, aber schon nach wenigen Secunden tritt Trübung der Lösung von sich ausscheidendem Phenylacetaldehyd ein, noch rascher geht diese Zersetzung natürlich in alkalischer Lösung vor sich, ein Beweis dafür, dass die Substitution in der β-Stellung stattgefunden hat. Die Phenylbrommilchsäure Glasers (αBr) schmilzt bei 125° und lässt sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_3Br$.

	Procente:	C 44.08,	H 3.67,	Br 32.65.
Gef.	»	» 44.04,	» 4.28,	» 32.79.

Acetylphenyglycerinsäure.

In Essigsäureanhydrid löst sich die Phenylglycerinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht auf. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung in gelinder Wärme (bei etwa 40°) wurde das überschüssige Anhydrid unter einem guten Zug zur Verdunstung gebracht und der Rückstand über Kalk und Schwefelsäure gestellt.

Es hinterblieb eine gummöse Masse, welche, mit Wasser angerührt, allmählich zu krystallisiren begann. Die aus Wasser umkrystallirte Verbindung schmolz bei 158°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_5$ (Monoacetylsäure) und $C_{13}H_{14}O_6$ (Diacetylsäure).

Procente:	C 58.93,	H 5.36	— Monoacetylderivat,
»	» 58.64,	» 5.27	— Diacetylderivat,
Gef.	» 58.55,	» 5.51.	

Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen, worüber die Analyse keinen Aufschluss giebt, wurde die Säure mit einer bestimmten Menge Kali verseift und der Ueberschuss zurücktitrirt. Es zeigte sich, dass eine Monoacetyl-Verbindung vorlag.

Salze der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121°.

Von Salzen dieser Säure konnten Anschütz und Kinnicutt[1]) nur das Silbersalz in analysirbarer Form erhalten; die übrigen schienen ihnen amorph zu sein. Wir können noch ergänzend hinzu-

[1]) l. c.

fügen, dass fast sämmtliche Salze unter geeigneten Bedingungen in krystallisirtem Zustand erhalten werden können[1]. So namentlich das Calciumsalz, Zinksalz, Kupfersalz und Bleisalz.

Das Calciumsalz, durch Sättigen einer heissen wässrigen Lösung der Säure mit gefälltem Calciumcarbonat dargestellt, krystallisirt in zu Wärzchen vereinigten Nadeln und besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Ca + 3H_2O$.

Das Zinksalz, in gleicher Weise bereitet, scheidet sich bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure ebenfalls in schön weissen Krystallwarzen ab und besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 4H_2O$.

Das Kupfersalz bildet blaugrüne Krystallkrusten, enthält 2 Mol. Krystallwasser und besitzt die normale Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Cu + 2H_2O$.

Das Bleisalz krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen Warzen.

B. Phenylglycerinsäure nach Fittig-Ruer.

Die genau nach Angabe dieser Autoren dargestellte Säure zeigte alle Eigenschaften, wie sie bereits Lipp und Ruer angegeben haben. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 141—142°, krystallisirt aus Wasser in monoklinen, durchsichtigen Tafeln, aus Aether in glänzenden Blättchen, welche nach Lipp bei 143—144° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist sie ungemein leicht löslich, in Benzol, Ligroïn fast unlöslich, sehr wenig löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

In absolutem Aether ist die Säure viel weniger löslich, als die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121°. Wir fanden, dass 100 Theile Aether bei 20° 1.35 Theile Säure lösen, d. i. eine Löslichkeit von 1 : 75, während die Anschütz'sche Säure sich in etwa 15 Theilen absoluten Aethers löst. (Vergl. auch Leschhorn, Inaugural-Dissert. Würzburg 1884).

Phenylhydrazid der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Zur Darstellung dieses Hydrazids wurde ähnlich, wie früher bei der Säure vom Schmp. 120° angegeben, verfahren. Säure und Phenylhydrazin wurden zu gleichen Theilen im Oelbad auf 130° eine halbe Stunde erhitzt. Die Schmelze wurde zunächst mit verdünnter Essigsäure und hierauf mit kohlensaurem Ammon behandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Hydrazid in Form von schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmp. 215°.

[1] Siehe auch Leschhorn, Inaug.-Dissert. Würzburg 1884.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 66.17, H 5.88, N 10.29.

Gef. » » 65.58, » 6.29, » 10.64.

Phenylbrommilchsäure aus Phenylglycerinsäure 141°,
$C_6H_5 . CH Br . CHOH . COOH$.

Die Phenylglycerinsäure löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure zunächst leicht auf. Nach dreitägigem Stehen in der Kälte hatte sich bereits eine grosse Menge gebromter Säure abgeschieden, die aus heissem Chloroform umkrystallisirt bei 164 – 165° unter Zersetzung schmilzt.

Abgesehen vom Schmelzpunkt zeigt sie im Uebrigen alle Eigenschaften der Phenylbrommilchsäure aus der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120°, enthält somit ebenfalls das Bromatom in der β-Stellung.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_3Br$.

Procente: C 44.08, H 3.67, Br 32.65.

Gef. » » 44.17, » 3.89, » 32.27.

Acetylphenylglycerinsäure.

Die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° löst sich viel schwieriger im Acetanhydrid auf. Erst nach mehrtägigem Stehen bei ca. 40° trat langsam Lösung ein. Nach dem Verdunsten des Anhydrids hinterblieb wiederum eine gummiartige Masse, welche mit Wasser angerührt erst nach 14 Tagen zu krystallisiren anfing. Aus Wasser umkrystallisirt erhält man die acetylirte Säure in prachtvoll glänzenden Schuppen, die bei 93.5° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Durch Verseifen mit Kalilauge wurde constatirt, dass wieder nur eine Acetylgruppe eingetreten war.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_5$.

Procente: C 58.93, H 5.36.

Gef. » » 58.69, » 5.66.

Dibenzoylester der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Wie bereits Eingangs erwähnt, stellte Lipp zur Identificirung seiner Säure mit der von Anschütz-Kinnicutt den wohl charakterisirten Dibenzoylester her, der in allen seinen Eigenschaften übereinstimmte mit dem Dibenzoat, das Anschütz und Kinnicutt zur Herstellung ihrer Säure zuerst aus dem Dibromhydrozimmtsäureester erhielten, und welches sie nachher auch wieder bei der Benzoylirung ihrer Säure gewannen. Es gelingt nun leicht, die Phenylglycerinsäure Lipp's in einen Dibenzoylester überzuführen, der gänzlich verschieden ist vom obigen.

Zu diesem Zweck wird die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° zunächst esterificirt und dann nach Schotten-Baumann benzoylirt.

5 g Ester wurden in der 4-fachen Menge absolutem Aether gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise das Doppelte der berechneten Menge an Benzoylchlorid zugegeben. Die Lösung wurde durch Zusatz von verdünnter Natronlauge stets alkalisch gehalten. Nach Beendigung der Reaction wurde die ätherische Lösung getrennt und zur Verdunstung hingestellt. Es hinterblieb ein Oel, das erst nach einigen Tagen strahlig erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in zu Warzen vereinigten seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 85° erhalten. Dieses Dibenzoat ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Alkohol und warmem Petroläther. Der Dibenzoylester von Anschütz und Kinnicutt schmilzt bei 109°, löst sich in Alkohol und Toluol erheblich schwieriger und zeigt auch ein grösseres Krystallisationsvermögen.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{22}O_6$ (Dibenzoat: Proc: C 71.77, H 5.26.
» » $C_{18}H_{18}O_5$ (Monobenzoat) » » 68.79, » 5.73.
Gef. Procente: C 71.29, 71.77, H 5.58.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht daraus wieder die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Salze der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Calcium-, Baryum- und Silbersalz sind bereits von Ruer[1]) dargestellt und beschrieben. Wir untersuchten noch das Zink-, Cadmium- und Kupfer-Salz.

Zinksalz. Die verdünnte wässrige Lösung der Säure wurde in der Hitze mit Zinkcarbonat gesättigt, filtrirt und über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Es schied sich das Salz in lebhaft glänzenden, tafelförmigen Krystallen aus. Nach Analyse und Wasserbestimmung hat es die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 4H_2O$. 3 Mol. Wasser verliert es schon bei 100°, das letzte Molekül entweicht erst bei 110°.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes: Ber. für $(C_9H_9O_4)_2Zn + H_2O$.
Procente: C 48.54, H 4.5, Zn 14.6.
Gef. » » 47.74, » 4.63, » 14.84.

Cadmiumsalz. In ähnlicher Weise wie das Zinksalz bereitet, scheidet sich dasselbe in glänzenden Krystallschuppen ab, die unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erscheinen. Es besitzt die Zusammensetzung $(C_9H_9O_4)_2Cd + 4H_2O$.

Eine Cadmiumbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat.

[1]) loc. cit.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9O_4)_2Cd$.

Procente: Cd 23.75.

Gef. » » 23.63.

Kupfersalz. Dasselbe scheidet sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in grünblauen undeutlichen Krystallkrusten ab. Es besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Cu + H_2O$.

Die Kupferbestimmung des wasserfreien Salzes ergab.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9O_4)_2Cu$.

Procente: Cu 25.81.

Gef. » » 25.25.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9O_4)_2Cu + H_2O$.

Procente: H_2O 3.55.

Gef. » » 3.36.

Die charakteristischen Unterschiede der beiden Säuren wie ihrer Derivate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Phenylglycerinsäure nach Anschütz-Kinnicutt	Phenylglycerinsäure nach Fittig-Ruer (Lipp).
Schmp. 120—121° seidenglänzende Nadeln des monoklinen Systems	Schmp. 141° monokline Tafeln.
Aetherlöslichkeit 1 : 15	Aetherlöslichkeit 1 : 75
Phenylhydrazid Schmp. 177°. Tafeln.	Phenylhydrazid Schmp. 215°. Prismen.
Phenylbrommilchsäure Schmp. 156—157°	Phenylbrommilchsäure Schmp. 164—165°
Monoacetat der Säure Schmp. 158° säulenförmige Krystalle	Monoacetat der Säure Schmp. 93° tafelförmige Krystalle
Dibenzoylphenylglycerinsäureester Schmp. 109°, schön ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems.	Dibenzoylphenylglycerinsäureester Schmp. 85° seidenglänzende Nädelchen.
Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist diese Säure in optisch active Componenten zerlegbar.	Spaltversuche ergaben wieder inactives Ausgangsproduct.

Auf die ebenso grossen Unterschiede in den Salzen der beiden Säuren soll hier nur verwiesen sein.

C. Phenylglycerinsäure nach Lipp.

Theils zur Beschaffung von Ausgangsmaterial, theils um die Methode kennen zu lernen, waren wir genöthigt, uns nach dem Verfahren von Lipp[1]) Phenylglycerinsäure herzustellen. Man gewinnt sie bekanntlich als Nebenproduct bei Darstellung des Phenylacetaldehyds aus Phenylchlormilchsäure bezw. Phenylglycidsäure. Diese Methode ist wohl die bequemste, um sich Phenylglycerinsäure auf ziemlich einfache Weise in beliebiger Menge zu verschaffen. Leschhorn[2])

---

[1]) l. c. [2]) l. c.

hat die Bedingungen ermittelt, unter denen die Ausbeute an Säure am grössten ist. Immerhin entstehen aber nach unseren Beobachtungen als Zersetzungsproducte der intermediär auftretenden Phenylglycidsäure Phenylacetaldehyd und Phenylglycerinsäure in fast gleichem Mengenverhältniss. Was uns aber bei wiederholten Darstellungen von Phenylglycerinsäure nach diesem Verfahren besonders auffiel, ist die Thatsache, dass wir stets Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120° in grossen Mengen und nur zuweilen ganz geringe Quantitäten Säure vom Schmp. 141° bezw. 143° erhalten konnten. (Siehe auch Leschhorn).

Man muss sich deshalb nicht weniger darüber wundern, dass Lipp gerade die Säure vom Schmelzp. 141° bezw. 143° in zur genaueren Untersuchung ausreichender Menge isoliren konnte, als dass ihm die unter allen Umständen in weitaus grösserer Menge sich bildende Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121° ganz entgangen ist. Die Entdeckung der Säure vom Schmp. 143° ist wohl lediglich dem Umstand zuzuschreiben, dass Lipp grosse Quantitäten Rohsäure verarbeitete, wobei die in Aether so ausserordentlich schwer lösliche Säure zurückblieb, während er die bei 120° schmelzende, in Aether ziemlich leicht lösliche Phenylglycerinsäure völlig ignorirte.

Spaltung der beiden Phenylglycerinsäuren in optisch active Componenten.

Die synthetisch erhaltenen Phenylglycerinsäuren enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, welche jedoch im Gegensatz zu den beiden asymm. Kohlenstoffatomen in den Weinsäuren ungleichwerthig sind. Während bei letzteren nach den heutigen Anschauungen nur zwei optisch active, eine racemische und eine inactive Verbindung existiren können, sind bei den Phenylglycerinsäuren ähnlich wie bei den Zimmtsäuredibromiden, welche bekanntlich Liebermann mit so bewunderungswürdigem Geschick in die optisch activen Componenten zerlegt hat[1]), zwei racemische und vier optisch active Säuren möglich.

Zur Ausführung unserer Spaltversuche stellten wir einerseits die Strychninsalze beider Säuren her, andrerseits liessen wir Pilze auf die wässrigen Lösungen der Säuren einwirken.

Während nun eine Spaltung der Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt 121° in optisch active Componenten sowohl mit Hülfe der Strychninsalze als auch durch Pilze sehr leicht zu bewerkstelligen ist, konnten wir die Säure vom Schmp. 141° bis jetzt weder auf die eine noch auf die andere Art in optisch active Substanzen zerlegen.

Wenn auch die Annahme gerechtfertigt ist, dass die mit der Mesoweinsäure correspondirende Phenylglycerinsäure bei der Spaltung

[1]) Diese Berichte 26, 245, 829, 1664 u. 27, 883, 2037.

optisch active Säuren von sehr geringem Drehungsvermögen liefern wird, da sich die Drehungsrichtungen der beiden Kohlenstoffatome nahezu aufheben, so sollte es doch möglich sein, eine wenn auch noch so schwache Activität constatiren zu können. Dies ist bis jetzt nicht der Fall gewesen; wir werden indess nicht versäumen, die Versuche mit mehr Material anzustellen und die gewonnenen Säuren dann in langen Röhren auf optische Activität zu prüfen.

a) Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121°.

30 g Phenylglycerinsäure vom angegebenen Schmelzpunkt wurden in überschüssigem absolutem Alkohol gelöst und zur heissen Lösung die berechnete Menge reinen Strychnins gegeben. Nach einigen Stunden hatte sich eine erhebliche Menge Strychninsalz schön krystallisirt ausgeschieden. Nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol zeigte es den Schmp. 137°. In warmem Wasser löst sicht das Salz leicht und krystallisirt daraus in schönen Prismen, die den Schmp. 144° besitzen. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurden durch Concentriren noch weitere Mengen krystallisirten Salzes gewonnen. Im Ganzen wurden 41.5 g krystallisirtes Strychninsalz erhalten, was fast der theoretischen Menge entspricht. Die in der alkoholischen Mutterlauge gelöst gebliebene zweite Hälfte des Salzes hinterblieb, nachdem aller Alkohol verdampft war, als eine gummiartige Masse, die allmählich glasig erstarrte. Beim Behandeln mit Wasser wird indess auch dieses Salz in krystallisirter Form (Prismen) erhalten. Es zeigte den Schmp. 140°.

Beide Salze wurden nun, natürlich gesondert, mit überschüssiger Salzsäure zersetzt und die Säuren mit alkoholfreiem Aether extrahirt. Die ätherischen Auszüge lieferten in beiden Fällen eine in Tafeln krystallisirende Säure, welche aus Wasser umkrystallisirt in prachtvollen Platten erhalten werden konnten. Beiläufig mag bemerkt werden, dass die Spaltsäuren eine viel geringere Wasserlöslichkeit besitzen, als die racemische Verbindung. Der Schmelzpunkt beider Säuren lag bei 166—167°.

Polarisirung.

Zur Ermittlung der specifischen Drehung für gelbes Natriumlicht wurden 5.25-proc. Lösungen beider Säuren verwendet, deren spec. Gew. mittels eines feinen Pyknometers bestimmt war. Die Versuche wurden für Lösungen von 22° im Halbschattenappprat in einem 2.20 dm-Rohr ausgeführt.

I. Säure aus dem kryst. schwer löslichen Strychninsalz.

Concentr. d. Lösung	Länge d. Rohrs	Spec. Gew. d. Lös.	Beob. Drehung
$p = 4.25$ pCt.	$l = 2.2$	$d = 1.0120$	$\alpha = +3^{\circ}.38'$

Daraus berechnet sich die spec. Drehung

$$[\alpha]D = \frac{100 . \alpha}{p . l . d} = +31.08^{0}$$ [1]).

II. Säure aus dem glasigen Strychninsalz.

$p = 5.25 \quad l = 2.2 \quad d = 1.0120 \quad \alpha = 3^0 32'$.

$$[\alpha]D = \frac{100 . \alpha}{p . l . d} = -30.23^{0}$$ [1]).

Es gelingt also auf diese Art leicht, die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121° in Componenten, die die Ebene des polarisirten Lichtes gleich stark, aber in entgegengesetztem Sinn ablenken, zu spalten. Gleiche Mengen in wässriger Lösung gemischt und polarisirt erwiesen sich selbstverständlich wieder inactiv. Als man indess beide Säuren durch Vermischen gleicher Theile wieder in die racemische Verbindung verwandeln wollte, stiess man auf unerwartete Schwierigkeiten; weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung, selbst nicht unter Druck bei 115°, konnte die inactive racemische Modicification erhalten werden. Die Componenten vereinigen sich demnach viel schwieriger zur racemischen Verbindung, als dies bei *d*- und *l*-Weinsäure der Fall ist. Bemerkenswerth ist ferner der hohe Schmelzpunkt der activen Säuren im Vergleich zur racemischen sowohl wie zur inactiven. Uebrigens scheint diese Beobachtung nicht vereinzelt dazustehen; Aehnliches hat man bei der Mandelsäure [2]), Galactose [3]), Glucosephenylhydrazon [4]) und Gluconsäurephenylhydrazid [4]) gefunden.

Salze der beiden activen Phenylglycerinsäuren.

Zinksalz der *d*-Phenylglycerinsäure. Aus der mit Zinkcarbonat in der Hitze gesättigten Lösung der *d*-Säure scheidet sich das Salz beim langsamen Verdunsten in seideglänzenden Blättern aus. Es besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 6H_2O$.

Ber. Procente:	H_2O 20.19,	ZnO (wasserfrei)	18.97.
Gef.	» » 20.39,	» »	18.94.

Zinksalz der *l*-Phenylglycerinsäure. In gleicher Weise wie das vorige bereitet, scheidet sich in krystallinischen Krusten ab und hat die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 2H_2O$.

Ber. Proc.:	H_2O 7.97,	ZnO (wasserfrei)	18.97.
Gef.	» » 7.70,	» »	19.12.

Die Calciumsalze der *d*- und *l*-Säure krystallisiren aus heissem Wasser in prachtvollen Blättern; auch die Kupfersalze können bei

---

[1]) Wir zweifeln nicht, dass das Drehungsvermögen bei fortgesetzter Reinigung noch grösser gefunden werden kann.

[2]) Bischoff und Walden, Stereochemie S. 197.

[3]) idid. S. 282. [4]) ibid. S. 270.

langsamem Verdunsten in schönen hellblauen Tafeln erhalten werden. Ueberhaupt scheinen die Salze der beiden activen Säuren ein viel grösseres Krystallisations-Vermögen zu besitzen, als jene der racemischen Verbindung.

Spaltung durch Pilze.

Durch einige Vorversuche wurde zunächst ermittelt, welche Pilze überhaupt in der Säure gedeihen. Es kamen zur Anwendung: Penicillium glaucum, Aspergillus niger, Mucor mucedo, Chalara, Oidium lactis, Monilia und Bacterium aceti. Die vorschriftmässig präparirten Lösungen wurden in einem Raum mit ziemlich gleichmässiger Temperatur (20—25°) stehen gelassen und nach ca. drei Wochen zeigte sich, dass von sämmtlichen Penicillium glaucum am üppigsten wuchs, Oidium, Monilia, Chalara ziemlich gut gediehen, während die übrigen sich nicht vermehrten. Es wurde daher der Hauptversuch mit Penicillium glaucum durchgeführt.

2.5 g Ammonsalz der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120° wurden in einem geräumigen Kolben mit grosser Oberfläche in 800 ccm Wasser gelöst und etwas saures phosphorsaures Kali zugesetzt, nach Vorschrift sterilisirt und dann der Pilz eingeimpft. Als nach sechswöchentlichem Stehen bei 25° das Wachsthum des Pilzes beendet schien, wurde filtrirt, durch Eindampfen concentrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die gewonnene Säure drehte die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach links. Demnach wird auch hier wie bei der Traubensäure die *d*-Phenylglycerinsäure vorzugsweise assimilirt.

b) Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Die Versuche, die Säure durch Ueberführung in's Strychninsalz zu zerlegen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es fand selbst nach längerem Stehen der absol. alkoholischen Salzlösung keine Ausscheidung statt, und selbst nicht als die Lösung ziemlich concentrirt gemacht wurde. Erst nachdem aller Alkohol verdunsten gelassen wurde, blieb das Salz als zähe schmierige Masse zurück.

Das gleiche negative Resultat wurde erzielt, als man die Spaltung der Säure durch Pilze durchzuführen beabsichtigte. Penicillium gl., Mucor und Oidium entwickeln sich vorzüglich gut in der wie oben angegeben präparirten Säurelösung; Chalara, Aspergillus und Monilia gedeihen ebenfalls gut, während Bacterium acet. ausblieb. Diese Versuche liessen unzweideutig die Thatsache erkennen, dass fast sämmtliche Pilze besser in der Säure vom Schmelzpunkt 141° gedeihen, als in der vom Schmelzpunkt 120—121°. Es erklärt sich dies vielleicht dadurch, dass die eine wahrscheinlich vollständig assimilirt wird, während von der anderen nur die eine Hälfte den Pilzen zur Nahrung

dient. Der Hauptversuch wurde genau wie bei der Säure vom Schmelzpunkt 120° ausgeführt. Die zurückgewonnene Säure zeigte sich ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl. Nach diesen Versuchen ist also eine Spaltung der Säure vom Schmelzpunkt 141° nicht gelungen, wodurch die eingangs erwähnte Vermuthung, dass die beiden Phenylglycerinsäuren sich möglicherweise zu einander verhalten wie Mesoweinsäure und Traubensäure, oder Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn eine willkommene Bestätigung gefunden hat.

Wie nun aber die beiden Weinsäuren und die beiden Hydrobenzoïne unter geeigneten Bedingungen in einander übergeführt werden können, so musste ein gleiches Verhalten auch für die beiden Phenylglycerinsäuren nachgewiesen werden können, wenn die angenommenen Beziehungen zwischen diesen Verbindungen statthaben sollen.

Diese Ueberführbarkeit der beiden Phenylglycerinsäuren in einander gelingt auch in der That, nur vollzieht sie sich nicht so einfach, wie man es bei den Weinsäuren gewöhnt ist. Während nämlich Mesoweinsäure in Traubensäure und diese hinwiederum in Mesoweinsäure durch blosses Erhitzen mit Wasser übergehen, muss man sich zur Umwandlung der beiden Phenylglycerinsäuren in einander energischerer Mittel bedienen.

Dass die Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° in jene vom Schmelzpunkt 120—121° übergeht, haben wir oben schon dargethan, indem wir zeigten, dass der durch Benzoylirung des Phenylglycerinsäureesters bei 150° erhaltene Dibenzoylester bei der Verseifung mit alkoholischem Kali glatt die Säure vom Schmelzpunkt 120—121° liefert, also schon der Dibenzoylester dieser Säure ist, während der Dibenzoylester der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° auf ganz anderem Wege (Baumann-Schotten) dargestellt werden muss.

Umgekehrt lässt sich die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121° in jene vom Schmp. 141° verwandeln, wenn man sich zur Verseifung ihres Dibenzoylesters starker wässriger Natronlauge bedient; man erhält dann in der Hauptsache die Säure vom Schmelzpunkt 141° und nur zum kleineren Theil entsteht die Säure vom Schmp. 120—121°. Diese so verschiedene Wirkungsweise des wässrigen Natrons und des alkohol. Kalis bei der Verseifung des Esters ist immerhin sehr bemerkenswerth.

Wie man hieraus ersieht, ist der Uebergang der beiden Phenylglycerinsäuren in einander an ähnliche Bedingungen geknüpft, wie die Ueberführbarkeit der beiden Hydrobenzoïne ineinander. Die Umlagerung vollzieht sich hier wie dort erst nach Einführung von Benzoylgrupppen.

Durch diese Untersuchung glauben wir den Nachweis geliefert zu haben, dass dieselben Beziehungen, welche die beiden Weinsäuren, die beiden Hydrobenzoïne an den Tag legen, sich auch bei den Phe-

nylglycerinsäuren wieder finden, dass die drei structurell einander so ähnlichen Verbindungsformen an und für sich sowohl wie in ihren Spaltproducten Analogien im chemischen wie physikalischen Verhalten aufweisen, wie sie weitgehender kaum gedacht werden können. Ein dankbares Feld der Untersuchung dürfte es auch sein, die krystallographischen Beziehungen dieser Körper eingehend zu studiren. Wie uns Herr Professor Groth mittheilt, entsprechen die beiden activen Componenten der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° in ihren krystallographischen Verhältnissen vollständig den beiden activen Weinsäuren.

Uebersicht.

COOH	C_6H_5	C_6H_5
CHOH	CHOH	CHOH
CHOH	CHOH	CHOH
COOH	COOH	C_6H_5
Weinsäure	Phenylglycerinsäure	Hydrobenzoïn

Mesoweinsäure. Tafeln. Entsteht aus Maleïnsäure durch Permanganat in der Kälte.

Traubensäure. Prismen. Entsteht neben Mesoweinsäure aus Dibrombernsteinsäure durch Behandeln mit Silberoxyd.

i-Phenylglycerinsäure. Tafeln. Schmp. 141° } Unterschied
r-Phenylglycerinsäure. Prismen. Schmp. 121° } ca. 20°.

Erstere entsteht bei der Oxydation der Zimmtsäure durch Kaliumpermanganat in der Kälte.

Aus Dibrom- bezw. Dibenzoylphenylglycerinsäureester entstehen beide nebeneinander beim Verseifen mit wässriger Natronlauge.

i-Hydrobenzoïn. Tafeln. Schmp. 137° } Unterschied
r-Isohydrobenzoïn. Prismen. Schmp. 117° } ca. 20°.

Entstehen beide nebeneinander aus Dibromstilben durch Behandlung mit Silberacetat und Verseifung des Diacetats mit alkoholischem Kali.

Aber noch in einer anderen Hinsicht scheinen die durch unsere Untersuchung erzielten Resultate einige Beachtung zu verdienen. Die Configuration der Zimmtsäure ist bis heute nicht mit Sicherheit festgestellt.

Nach Wislicenus ist die gewöhnliche Zimmtsäure plansymmetrisch d. i. maleïnoïd configurirt anzunehmen. Die Entdeckung der Iso- bezw. Allo-Zimmtsäure durch Liebermann hat Veranlassung gegeben, die räumlichen Lagerungs-Verhältnisse der Zimmtsäuren einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, und sind es in letzter Zeit hauptsächlich physikalisch-chemische Gründe gewesen, welche Liebermann veranlassten, die gewöhnliche Zimmtsäure axialsymmetrisch (d. i. fumaroïd) aufzufassen.

Ist nun die Parallele der beiden inactiven Phenylglycerinsäuren mit den beiden Weinsäuren zutreffend, d. h. entspricht die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° der Traubensäure und jene vom Schmp. 141° der Mesoweinsäure, woran wir kaum mehr zweifeln dürfen, so muss die gewöhnliche Zimmtsäure maleïnoïde Configuration besitzen. Hiermit steht dann auch die Thatsache im besten Einklang, dass die specifische Drehung der Componenten des Allozimmtsäuredibromids eine viel grössere ist, als die der optisch isomeren Zimmtsäuredibromide, eine Thatsache, welche Liebermann[1]) mit Recht nicht erwarten konnte. Vielleicht gelingt es Liebermann auch noch, durch Ueberführung der Allozimmtsäure in Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° nach der Permanganatmethode die Analogie zu vervollständigen.

München, den 26. Juni 1897.

---

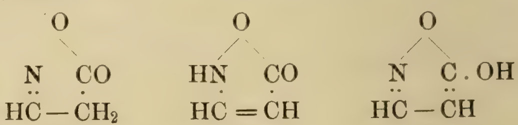
289. Paul Rabe: Beitrag zur Kenntniss der Isoxazolone.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die Isoxazolone zeigen in ihrer Constitution und in ihrem chemischen Verhalten[2]) eine grosse Aehnlichkeit mit den Pyrazolonen. Bei dieser Aehnlichkeit ist es nach den Ergebnissen, die Knorr bei seinen Untersuchungen[3]) über das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gemacht hat, sehr wahrscheinlich, dass auch die Isoxazolone im Sinne der drei desmotropen Formen



Methylenform[4]) Iminform[4]) Enolform

zu reagiren vermögen.

---

[1]) Diese Berichte 27, 2041.

[2]) Knorr, diese Berichte 22, 162; Claisen und Zedel, diese Berichte 24, 140; Hantzsch, diese Berichte 24, 497; Burns, Journ. f. prakt. Chem. 47, 121; Knorr und Reuter, diese Berichte 27, 1174; Schiff, diese Berichte 28, 2731; Knoevenagel und Renner, diese Berichte 28, 2995; Volhard, Ann. d. Chem. 296, 4; Uhlenhut, ebenda S. 33.

[3]) Verhandlungen der Gesellsch. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893, 114 und diese Berichte 28, 706.

[4]) Von der Methylenformel des Isoxazolons leiten die oben genannten Chemiker die erhaltenen Derivate ab mit Ausnahme von Uhlenhut, der den Isoxazolonen die Iminformel zuerteilt.

Das Studium der Tautomerieerscheinungen in der Isoxazolonreihe habe ich in Angriff genommen. Da neuerdings auch von anderer Seite[1]) über die Isoxazolone gearbeitet wird, so erlaube ich mir in dieser vorläufigen Mittheilung über die bei der Benzoylirung des Phenylisoxazolons erhaltenen Resultate zu berichten.

Das Phenylisoxazolon vom Schmp. 152° reagirt mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder in benzolischer Lösung mit Benzoylchlorid und Pyridin[2]) unter gleichzeitiger Bildung von zwei isomeren Benzoylderivaten, die ich vorläufig mit α und β bezeichne.

α-Benzoylphenylisoxazolon (*Schmp. 161°*)

wird am besten gewonnen, wenn man das Phenylisoxazolon nach der Methode von Schotten-Baumann benzoylirt. Das Gemenge der beiden entstehenden Isomeren zerlegt man zweckmässig in folgender Weise. Das gut ausgewaschene und getrocknete Reactionsproduct wird in etwas mehr, als der zureichenden Menge kochenden absoluten Alkoholes gelöst. Es krystallisirt meist reines α-Benzoylderivat aus. Durch fractionirtes Ausfällen mit Wasser lassen sich aus der Mutterlauge weitere Mengen von α isoliren. In den letzten Fällungen ist das leichter lösliche β-Benzoylphenylisoxazolon enthalten. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol können beide Substanzen analysenrein gewonnen werden.

Die oben erwähnte zweite Methode der Benzoylirung mit Benzoylchlorid und Pyridin in benzolischer Lösung liefert nur sehr wenig α-Derivat. Als Hauptproduct entsteht die β-Verbindung.

Das α-Benzoylphenylisoxazolon ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol, löslich in Aether und Benzol. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 161°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}NO_3$.

Procente: C 72.45, H 4.15, N 5.28.

Gef. » » 72.36, » 4.16, » 5.44.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode ergab M = 246 u. 253, ber. 265.

Das α-Benzoylphenylisoxazolon löst sich weder in Säuren noch in Alkalien. Durch Kochen mit verdünntem Alkohol wird es langsam, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali rasch und glatt verseift. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in Eisessig auf das α-Benzoylderivat wird die Benzoylgruppe quantitativ abgespalten unter Bildung

[1]) Schiff und seine Schüler, diese Berichte 30, 1159 u. 1337: Claisen, Tagesordnung für die Sitzung der deutsch. chem. Ges. am 14. Juni.

[2]) Vergl. Deninger, diese Berichte 28, 1322 und Claisen, Ann. d. Chem. 291, 107.

von symmetrischem Benzoylphenylhydrazin (Schmp. 168°) und Phenylisoxazolon. Durch Jodmethyl konnte weder bei Zimmertemperatur, noch bei 100° eine Veränderung der α-Verbindung beobachtet werden.

β-Benzoylphenylisoxazolon [Schmp. 115°]

wird am bequemsten nach folgender Methode erhalten. Zu einer benzolischen Auflösung von 1 Mol. Phenylisoxazolon giebt man je 1 Mol. frisch destillirtes Benzoylchlorid und Pyridin. Alsbald beginnt die Ausscheidung von salzsaurem Pyridin. Nach einigen Stunden wird abfiltrirt und das Filtrat vom Benzol befreit. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ist das β-Benzoylphenylisoxazolon völlig rein. In der Mutterlauge aber lässt sich durch fractionirtes Ausfällen mit Wasser in den letzten Fractionen leicht das hochschmelzende α-Isomere nachweisen.

Das β-Benzoylphenylisoxazolon ist in den oben angeführten Lösungsmitteln erheblich leichter löslich, als das α-Isomere. In Wasser ist die β-Verbindung ebenfalls unlöslich. Aus absolutem Alkohol krystallisirt sie in weissen prismatischen Nadeln vom Schmp. 115°.

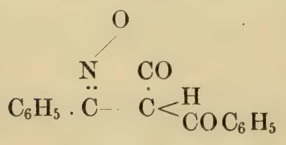
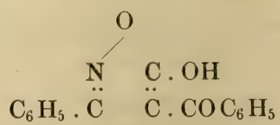
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}NO_3$.

	Procente:	C 72.45,	H 4.15,	N 5.28.
Gef.	»	» 72.19,	» 4.16,	» 5.36.

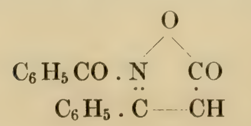
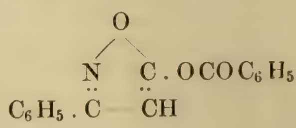
Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode ergab M = 242 und 250, ber. 265.

Das β-Benzoylphenylisoxazolon gleicht in seinem chemischen Verhalten vollkommen dem α-Isomeren. So erleidet es auch bei der Einwirkung von Jodmethyl weder bei Zimmertemperatur noch bei 100° eine Veränderung.

Was die Constitution der beiden Verbindungen anlangt, so kommt für dieselben wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkali die Formel


resp.


nicht in Betracht. Es ist daher wohl sehr wahrscheinlich, dass die Isomeren als die Benzoylderivate der Imin- und Enol-Form

anzusprechen sind.

Vermuthlich dürfte das niedriger schmelzende Isomere (β) den Sauerstoffester darstellen. Ob diese Annahme richtig ist, hoffe ich durch weitere Versuche, mit denen ich zur Zeit beschäftigt bin, zu entscheiden.

Das Studium der Tautomerieerscheinungen in der Isoxazolonreihe beabsichtige ich fortzusetzen. Besonders soll die Einwirkung von Halogenalkylen, Säurechloriden und -anhydriden, Chlorkohlensäureester und Phenylcyanat auf die Isoxazolone untersucht werden.

290. Hermann Kunz-Krause: Ueber die sogen. Kaffeegerbsäure (Glycosylkaffeesäure) und deren successiven Abbau zu Kaffeesäure, Vinylbrenzcatechin und Brenzcatechin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die im Jahre 1867 von Hlasiwetz[1]) ausgeführte Spaltung der sogen. Kaffeegerbsäure hatte neben einem unkrystallisirbaren Zucker als zweites Spaltungsproduct die bis dahin noch unbekannte, von Hlasiwetz als Kaffeesäure bezeichnete Dioxyzimmtsäure $C_6H_3(OH)_2 . CH:CH.COOH$ kennen gelehrt. Später wurde dieselbe von A. W. v. Hofmann[2]) auch aus den Mutterlaugen der Coniindarstellung isolirt. Gelegentlich der vor einigen Jahren ausgeführten vergleichenden Untersuchung der Kaffee- und Maté-Gerbsäure[3]) war es mir möglich, auch die aus der letzteren nach dem von Hlasiwetz befolgten Verfahren — durch Verseifen mit Kalilauge — gewonnene Spaltsäure mit der Dioxyzimmtsäure zu identificiren und damit auch die Identität der beiden vorerwähnten sogen. Gerbsäuren — für welche ich, wie für alle hierher gehörenden glycosidischen Verbindungen, die Gruppenbezeichnung »Glycotannoïde« in Vorschlag gebracht habe[4]) — nachzuweisen.

Beiläufig sei erwähnt, dass auch aus der Matégerbsäure als zweiter Spaltling ein krystallisationsunfähiger, alkalische Kupferlösung reducirender Zucker erhalten wurde.

Bei dem Versuche, die Identität der beiden gewonnenen Spaltsäuren durch die Vergleichung ihrer Schmelzpunkte zu erhärten, zeigte es sich, dass nicht diese, sondern nur die beim Erhitzen auf-

---

1) Ann. Chem. Pharm. **142** (1867), 221.

2) Diese Berichte **17** (1884), 1923.

3) Arch. d. Pharm. **231** (1893), 613.

4) Bull. Soc. Vaud. des Scienc. nat. III^ème sér. **30**, 145. Jahresversamml. deutsch. Naturforscher u. Aerzte, Frankfurt a. M. 1896. Apotheker-Zeitg. 1896, No. 78.

tretenden Zersetzungs-Phänomene in Frage kommen können, indem die von A. W. v. Hofmann[1]) herrührende Angabe, dass die Kaffeesäure »in der Nähe von 213° unter Bräunung und beginnender Zersetzung schmilzt«, dahin zu präcisiren ist, dass auch diese Oxysäure der für die übrigen aromatischen Oxysäuren — Salicyl-, Protocatechu-, Gallus-Säure u. s. w. — geltenden Regel folgt, d. h. dieselbe spaltet bereits und genau bei 200° das Carboxyl-Kohlenstoffatom als Kohlensäure ab. Die Reaction ist aber ausserdem — wie dies bereits an anderer Stelle mitgetheilt wurde[2]) und hier nochmals hervorgehoben werden mag — eine quantitative.

0.5178 g der bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure lieferten beim Erhitzen im Schwefelsäurebade auf 200° — indem die Reactionsgase durch einen sorgfältig von Kohlensäure befreiten Luftstrom in titrirtes Barytwasser übergeführt wurden — 0.126183 g = 24.36 pCt. CO_2.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)_2 . CH : CH . COOH$.

	Procente:	CO_2	24.44.
Gef.	»	»	24.36.

War es auf Grund dieses Verhaltens einestheils möglich, die Identität der aus der Matégerbsäure gewonnenen Spaltsäure mit der Dioxyzimmtsäure und damit auch diejenige der genannten Gerbsäure mit der Kaffeegerbsäure darzuthun, so erschien anderentheils mit Rücksicht auf den quantitativen Verlauf der Reaction die Vermuthung berechtigt, dass das in dem Zersetzungsgefäss als Rückstand hinterbliebene zweite Spaltungsproduct der Kaffeesäure identisch sein dürfte mit dem bislang noch unbekannten Vinylbrenzcatechin (*m*-*p*-Dioxystyrol): $C_6H_3(OH)_2 . CH : CH_2$ 1 : 3 : 4 (. CH : CH_2 in 1). Um zunächst noch die Frage zu prüfen: ob auch hinsichtlich dieses zweiten Spaltlings der Kaffeesäure die Reaction eine quantitative sei, d. h. ob derselbe bei der Zersetzungstemperatur (200°) dieser letzteren nicht bereits eine weitergehende Veränderung erleide, wurden 2 g der wie vordem getrockneten Kaffeesäure im Oelbade unter Durchleiten eines trocknen Wasserstoffstromes bis zur Beendigung der Kohlensäureentwickelung auf 200° erhitzt. Das Gewicht des im Zersetzungsgefäss hinterbliebenen Vinylbrenzcatechins — denn als solches wurde der Körper weiterhin auch erkannt — betrug 1.5000 g = 75 pCt. der angewandten Kaffeesäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)_2 . CH : CH . COOH - CO_2$.

	Procente:	75.55.
Gef.	»	75.00.

Das Reactionsproduct bildet eine braune, amorphe Masse. Zur weiteren Charakterisirung wurde ein Theil desselben direct mit

[1]) loc. cit. [2]) Arch. d. Pharm 231 (1893), 633.

Wasser ausgekocht, ein anderer dagegen zunächst in Alkohol — von welchem die Substanz sehr leicht aufgenommen wird — gelöst, die filtrirte Lösung verdampft und der hinterbleibende Verdampfungsrückstand erst mit Wasser ausgekocht. In beiden Fällen resultirte eine goldgelb gefärbte Lösung. Bromwasser erzeugt in derselben einen hellbraunen Niederschlag, welcher durch Ammoniak zu einer tief purpurrothen Flüssigkeit gelöst wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet das Bromderivat ein braunrothes Pulver. Silbernitrat bewirkt eine gelbliche Fällung und nach Zusatz von Ammoniak tritt augenblicklich Reduction ein, indem die Flüssigkeit durch das ausgeschiedene metallische Silber tiefschwarz gefärbt erscheint. Pikrinsäure erzeugt keine Fällung. Ferrichlorid erzeugt Grünfärbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat in Violettroth übergeht.

Von Liebermann'schem Reagens wird der Körper mit tief blutrother Farbe gelöst, welche auf Zusatz von Ammoniak in Goldgelb übergeht.

Charakteristischer, als diese Reactionen ist jedoch das bereits früher beschriebene Verhalten des Körpers gegen Schwefelsäure[1]). Beim Verreiben mit kalter concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz alsbald zu einer schön orangefarbenen, klaren Flüssigkeit gelöst. Giebt man hierauf vom Rande her eine geringe Menge Wasser — ohne die Flüssigkeiten zu vermischen — hinzu, so tritt an der Berührungsgrenze derselben sofort eine wundervoll carminrothe Färbung auf. Beim Vermischen der Flüssigkeiten, event. unter Zugabe einer weiteren geringen Menge Wasser, verschwindet die Färbung, und zugleich scheidet sich ein in mehr Wasser wieder löslicher, hochcarminrother Niederschlag aus.

Dieses Verhalten stimmt aber durchaus mit demjenigen des zuerst von Tiemann und Will[2]) aus der Isoferulasäure gewonnenen Hesperetols überein. Da dieses letztere aber als der *p*-Monomethyläther des hier in Betracht kommenden Dioxystyrols aufzufassen ist, so ergiebt sich hieraus zunächst die thatsächliche Identität des von mir gewonnenen Körpers mit diesem letzteren und im Anschluss hieran die Nothwendigkeit, den von Tiemann und Will[3]) aufgestellten Satz: »Der in dem Hesperidin, Hesperetin, der Hesperetinsäure u. s. w. vorhandene Hesperetolrest ist es demnach, der die rothe Schwefelsäurereaction aller dieser Körper bedingt«, dahin zu erweitern, dass »das Vinylbrenzcatechin 1 : 3 : 4 und dessen Aether, wie auch gewisse andere Derivate durch die carminrothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure charakterisirt sind«.

---

[1]) Arch. d. Pharm. **231**, 635.

[2]) Diese Berichte **14** (1881), 968. [3]) loc. cit.

Zur Vervollständigung der im Vorhergehenden referirten Angaben über diese Reaction sei noch erwähnt, dass die in einer Porzellanschale befindliche Schwefelsäurelösung nach kurzem Stehen auch spontan — infolge von Wasseraufnahme aus der Luft — die prächtige carminrothe Färbung annimmt. Das rothe Reactionsproduct wird durch Ammoniak erst violett, dann gelb gefärbt. Es ist unlöslich in Chloroform und Aether, löslich hingegen in Alkohol. Die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Weder mit Hülfe der wässerigen, noch der alkoholischen Lösung war es bisher möglich, das Vinylbrenzcatechin — durch Verdunstenlassen dieser — anders als in Form eines hellbraunen, amorphen Pulvers zu erhalten. Die Verbindung ist überhaupt ein ziemlich unbeständiger Körper. Wird dieselbe der Destillation im Vacuum unterworfen, so bläht sie sich zunächst stark auf, wird schaumig wie Tannin, und bei 138—143° und 12 mm B. destillirt ein goldgelbes, dickes Oel, welches beim Erkalten und zum Theil schon im Destillationsrohr zu einer blättrigen Krystallmasse farbloser, in ein gelbes Oel eingebetteter Prismen erstarrt. Das untere, vom Dampf umspült gewesene Ende des Thermometers war mit farblosen, breiten Prismen dicht besetzt. Dieselben konnten durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure — grüngefärbte Lösung — wie durch den Schmelzpunkt — 104° — mit Brenzcatechin identificirt werden.

Hieraus folgt zunächst, dass das Vinylbrenzcatechin selbt im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar ist und ferner, dass dasselbe als weiteres Spaltungsproduct glatt Brenzcatechin liefert.

Das im Destillationsrohr ausgeschiedene, mit etwas gelbem Oel (unverändertes Dioxystyrol?) vermischte Brenzcatechin wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung, welche von harzigen Producten gebräunt war, mit Thierkohle entfärbt. Bemerkenswerth ist, dass die noch nicht mit Thierkohle behandelte Lösung durch Natriumhypochlorit momentan tief kirschroth gefärbt wird, welche Färbung alsbald in Blutroth, bezw. Gelbroth übergeht, während die durch Thierkohle entfärbte Lösung mit dem genannten Reagens sofort eine und zwar dauernd grüne Färbung annimmt, wie solche dem Brenzcatechin eigenthümlich ist.

Die Identität des gewonnenen Productes mit Brenzcatechin konnte endlich noch durch die Gewinnung der für dieses charakteristischen Bleiverbindung, welche sich aus der wässrigen Lösung des Körpers auf Zusatz von neutralem Bleiacetat in Form eines weissen Niederschlages abscheidet, sichergestellt werden.

0.0576 g des über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrockneten Bleisalzes lieferten 0.0553 g $PbSO_4$ = 65.57 pCt. Pb.

Analyse: Ber. für $C_6H_4O_2$. Pb.
Procente: Pb 65.71.
Gef. » » 65.57.

Damit erhält aber sowohl die von Rochleder[1]) beobachtete Bildung von Brenzcatechin bei der trocknen Destillation von Kaffeegerbsäure — welche später von Graham-Stenhouse und Campbell[2]) in Abrede gestellt worden ist — als auch die von Hlasiwetz[3]) nachgewiesene Entstehung derselben Verbindung bei der trocknen Destillation der Kaffeesäure ihre experimentelle Bestätigung und Erklärung.

Auf Grund des aus den vorstehend mitgetheilten Untersuchungsresultaten sich ergebenden leichten Uebergangs der Kaffeesäure in Dioxystyrol, bezw. Brenzcatechin und in Anbetracht des Umstandes, dass die als Kaffee- bezw. Maté-Gerbsäure bezeichnete Glycosylkaffeesäure mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit eine ähnliche Verbreitung im Pflanzenreiche besitzt, wie das Cholin, erscheint der Hinweis berechtigt, dass in allen den Fällen, in welchen bei der trocknen Destillation gerbstoffhaltiger Pflanzentheile, bezw. sog. Gerbsäuren Brenzcatechin unter den Destillationsproducten nachgewiesen wurde, dieses zersetzter Glycosyldioxyzimmtsäure (sogen. Kaffeegerbsäure), bezw. dieser der Constitution nach sehr nahe stehenden Gerbsäuren entstammen dürfte.

Ob und in wieweit diese Annahme causaler Beziehungen auch mit der mehrfach beobachteten simultanen Bildung von Protocatechusäure und Essigsäure beim Schmelzen sogen. Gerbsäuren mit Kaliumhydroxyd in Verbindung zu bringen ist, muss weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben. Jedenfalls sprechen hierfür einestheils die zwischen Brenzcatechin und Protocatechusäure bestehenden genetischen Beziehungen und anderentheils nicht minder die von Hlasiwetz[4]) experimentell nachgewiesene Bildung von Protocatechusäure und Essigsäure aus Kaffeegerbsäure, bezw. Kaffeesäure beim Schmelzen dieser mit Kaliumhydroxyd. Die Bildung der beiden genannten Säuren aus der Kaffeesäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$\underset{\dot{}\quad CH:CH.COOH}{C_6H_3{<}^{OH}_{OH}} + (H_2 + O_2) = \underset{\dot{}\quad COOH}{C_6H_3{<}^{OH}_{OH}} + CH_3.COOH,$$

und erscheint damit dann auch die weitere Annahme recht wohl vereinbar, dass in allen jenen sog. Gerbsäuren, welche bei der ange-

[1]) Arch. d. Pharm. **231** (1893), 625, 627, 632.
[2]) Jahresbericht 1856, 815.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **142**, (1867), 226.
[4]) Ibid. **142**, (1867), 226.

zogenen Reaction Protocatechusäure und Essigsäure liefern, Abkömmlinge der Dioxyzimmtsäure, bezw. — wenn an Stelle der Protocatechusäure eine andere, dieser verwandte aromatische Säure entsteht — allgemein Abkömmlinge der Zimmtsäurereihe vorliegen.

Lausanne, Laboratorium der Universität, im Juni 1897.

---

291. L. Gattermann und J. A. Koch: Eine Synthese aromatischer Aldehyde.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Eine directe Synthese aromatischer Aldehyde mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Reaction ist bislang noch nicht ausgeführt worden, was seinen Grund in der Nichtexistenzfähigkeit des Ameisensäurechlorides hat, welches bekanntlich bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt:

$$H.CO.Cl = CO + HCl.$$

Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle des unbeständigen Chlorides dessen Spaltungsstücke, also Kohlenoxyd und Salzsäure, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenoläther etc. einwirken zu lassen, um so zu Aldehyden zu gelangen. Gewiss ist dieser naheliegende Versuch schon häufig ausgeführt, allein ohne Erfolg. Auch wir erhielten unter diesen Umständen weder aus Benzol noch aus Anisol die geringste Spur Aldehyd. Aus Toluol jedoch bildete sich eine wenn auch nur äusserst geringe Menge eines Aldehydes.

Dieser Fingerzeig, welcher uns die Durchführbarkeit der Reaction erwies, war für uns die Veranlassung, die jetzt nicht mehr aussichtslos erscheinenden Versuche so lange fortzusetzen, bis es uns schliesslich nach zahlreichen Versuchen gelang, die gesuchten Aldehyde in guter Ausbeute zu erhalten. Nachdem wir mit den verschiedensten Condensationsmitteln wie Platinmohr, Platinasbest, Thierkohle, Kieselguhr etc. vergebliche Versuche ausgeführt hatten, kamen wir auf den Gedanken, ob die Reaction nicht etwa bei Gegenwart von **Kupferchlorür**, welches sich ja mit Kohlenoxyd vereinigt, durchführbar sei. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung, und wir wollen im Nachfolgenden beschreiben, wie man aus Toluol in guter Ausbeute *p*-Tolylaldehyd gewinnen kann.

p-Tolylaldehyd aus Toluol.

In eine Mischung von 30 g Toluol, 45 g fein pulverisirtem, frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und 4 g reinem Kupferchlorür leitet man bei einer Temperatur von 20—25° unter gutem Umrühren einen Strom von Kohlenoxyd und Salzsäure durch ein Gabelrohr ein. Wir entnehmen das Kohlenoxyd einem zehn Liter fassenden Gasometer, dessen Inhalt im Laufe von ca. 3 Stunden durch das Reactionsgemisch geschickt wird, wobei ca. 3 Liter Kohlenoxyd absorbirt werden. Das entweichende Gas wird in einem zweiten Gasometer aufgefangen und nochmals im Laufe von ca. 3 Stunden durch das Reactionsgemisch geleitet, wobei noch ca. 1—2 Liter aufgenommen werden. Den Salzsäurestrom (Kipp'scher Apparat, mit geschmolzenem Salmiak und concentrirter Schwefelsäure beschickt) regulirt man so, dass er etwa die Hälfte der Intensität des Kohlenoxydstromes besitzt. Die Reaction führt man zweckmässig in einer weithalsigen Fleischextractbüchse aus, welche mit einem dreifach durchbohrten Korke versehen ist. Durch die mittlere Bohrung führt der Rührer (Schaufelrad aus Glas), während in den seitlichen Oeffnungen Einleitungs- und Ableitungs-Rohr sich befinden. Das zähflüssige dunkle Reactionsproduct wird dann in einen geräumigen Kolben auf zerkleinertes Eis gegossen, wobei unter lebhafter Wärmeentwickelung die Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen zersetzt werden und eine leichtbewegliche Oelschicht sich abscheidet; darauf treibt man den entstandenen Aldehyd sowie unverändertes Toluol mit Wasserdämpfen über. Im Destillationskolben darf bei gut geleiteter Reaction nur eine sehr kleine Menge eines harzigen Zersetzungsproductes zurückbleiben. Das Destillat — Oel und wässrige Flüssigkeit — wird dann längere Zeit mit Natriumbisulfit geschüttelt und das ungelöst gebliebene Toluol (ca. 8 g) im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Sollte sich die Bisulfitverbindung des Aldehydes in fester Form abscheiden, so fügt man so lange Wasser hinzu, bis dieselbe gelöst ist. Die zuvor filtrirte wässrige Lösung wird dann so lange mit entwässerter Soda versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagirt, worauf man den reinen Aldehyd wiederum mit Wasserdampf übertreibt. Man nimmt ihn schliesslich mit Aether auf und gewinnt so nach dem Verdampfen des Letzteren ca. 20—22 g vollkommen reinen Tolylaldehyd, welcher sich als die Para-Verbindung erwies, da bei der Oxydation ausschliesslich *p*-Toluylsäure erhalten wurde.

In ähnlicher Weise haben wir aus *o*-, *m*- und *p*-Xylol, Aethylbenzol, Mesitylen und anderen Körpern in guter Ausbeute Aldehyde erhalten, deren Beschreibung einer späteren ausführlichen Publcation vorbehalten bleiben soll. Mit einer eingehenden Untersuchung der be-

schriebenen Reaction[1]) sind wir z. Z. beschäftigt. Bei der Ausführung unserer Versuche hatten wir uns der ausgezeichneten Hülfe des Hrn. Dr. Strübe zu erfreuen, dem wir auch an dieser Stelle hierfür bestens danken.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

292. J. T. Hewitt und F. G. Pope: Die Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Azophenolen.

[III. Mittheilung von J. T. Hewitt über Azokörper.]

(Eingegangen am 30. Juni).

Wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat, sind die Orthochlor-, Metachlor- und Metabrom-Derivate des Benzolazophenols leicht in Verbindung mit einem halben Molekül Wasser zu erhalten[2]). Dieses Wasser wird durch Erhitzen, wie auch bei kurzem Verweilen über Schwefelsäure, leicht abgegeben; die wasserfreien Substanzen sind ebenso leicht durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser wieder in die wasserhaltigen Modificationen überzuführen. Diese Aufnahme des Wassers scheint mit der Einwirkung der Säure verknüpft zu sein, wir haben daher die Chlorhydrate verschiedener Paraoxyazoverbindungen näher untersucht.

Solche Additionsproducte sind ziemlich oft in der chemischen Litteratur erwähnt, aber meist nicht in reinem Zustande erhalten[3]) worden; wir haben jedoch eine Methode angewandt, welche die fraglichen Substanzen gleich in analysenreinem Zustande liefert. Die Azophenole werden in Benzol gelöst und mit einem Strome von trockener Chlorwasserstoffsäure behandelt; die auf diese Weise ausgefällten Salze werden nun abgesaugt, mit Ligroïn nachgewaschen und im Vacuum-Exsiccator, welcher ausser Schwefelsäure noch mit Kali und Paraffin beschickt wird, getrocknet. Wie Hr. Professor Jacobson uns freundlichst mitgetheilt hat, ist diese Methode übrigens nicht neu, sondern schon von verschiedenen seiner Schüler seit einigen Jahren gebraucht[4]) worden.

[1]) Dieselbe ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zum Patent angemeldet worden.

[2]) Diese Berichte 28, 799.

[3]) Man vergleiche z. B. Typke, diese Berichte 10, 1581, Liebermann, ebend. 16, 2858; Zincke u. Bindewald, ebend. 17, 3028; Spiegel, ebend. 18, 1480; Lagodzinski u. Mateescu, ebend. 27, 961.

[4]) W. Fischer, Dissertation, Heidelberg 1892, 10—11: F. Marsden, Dissertation, Heidelberg 1892, 20; J. Klein, Dissertation, Heidelberg 1892, 37; Fr. Düsterbehn, Dissertation, Heidelberg, 1893, 10; C. Schwarz, Dissertation, Heidelberg, 1893, 30; P. Piepenbrink, Dissertation, Heidelberg 1895, 44—46.

Zur Bestimmung der leicht abspaltbaren Salzsäure haben wir die übliche Methode etwas modificirt; etwa 0.2 g der Substanz werden vom Wägerohr direct in ein Becherglas, welches überschüssige Lösung von essigsaurem Natron enthält, gegeben; um die vollkommene Entfernung der Säure von dem Azokörper zu bewirken, wird die Flüssigkeit dann gelinde erwärmt, die niedergeschlagene Azoverbindung abfiltrirt und gewaschen und das Chlor im Filtrate mit $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung bestimmt. (Da keine freie Salzsäure in der Flüssigkeit vorliegt, darf man Kaliumchromat als Indicator anwenden).

Wir geben hier die Einzelheiten der Versuche mit verschiedenen Azophenolen.

Benzolazophenol, $C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OH$.

Die Verbindung dieser Substanz mit Chlorwasserstoff ist schon von W. Fischer[1]) als ein deutlich krystallinischer, carminrother Niederschlag beschrieben. Wir haben nun gefunden, dass dieselbe Verbindung auch durch Zusammenreiben des Azophenols mit concentrirter Salzsäure wie auch durch Versetzen einer Eisessiglösung mit überschüssiger Salzsäure zu erhalten ist.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O . HCl$.
Procente: HCl 16.20.
Gef. » » 16.03.

Das Salz besteht aus kleinen Nadeln, welche gegen 160° erweichen und unter Zersetzung bei 169° schmelzen.

o-Chlorbenzolazophenol, (1 : 2) $C_6H_4Cl . N : N . C_6H_4 . OH$.

o-Chlorbenzolazophenol mit Salzsäure behandelt liefert ein in mikroskopischen dunkelrothen Prismen krystallisirendes Chlorhydrat.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9ClN_2O . HCl$.
Procente: HCl 13.57.
Gef. » » 13.29.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats, welcher zwar nicht scharf zu beobachten ist, liegt in der Nähe von 135°; das Salz wird anscheinend erst bei noch höherer Temperatur zersetzt.

m-Chlorbenzolazophenol, (1 . 3) $C_6H_4Cl . N : N . C_6H_4 . OH$.

Das Chlorwasserstoffsalz dieses Azophenols wurde durch trockne gasförmige Salzsäure aus einer Lösung des wasserfreien gelben Azophenols ausgefällt. Es stellt kleine dunkelrothe Nadeln dar, welche beim Erhitzen zwischen 155° und 160° erweichen und unter Zersetzung bei 162—164° schmelzen.

[1]) Dissertation, S. 10.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9ClN_2O . HCl$.

Procente: C 53.53, H 3.72, N 10.41, Cl 26.39.

Gef. » » 53.33, » 4.01, » 10.58, » 25.95.

Der durch Behandeln mit Wasser abspaltbare Chlorwasserstoff wurde gleichfalls bestimmt.

Analyse: Ber. für 1 Mol. HCl.

Procente: HCl 13.57.

Gef. » » 13.65.

p-Chlorbenzolazophenol, (1 : 4) $C_6H_4Cl . N : N . C_6H_4 . OH$.

Das Chlorwasserstoffadditionsproduct bildet vermilionrothe Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9ClN_2O . HCl$.

Procente HCl 13.57, Cl (gesammt) 26.39.

Gef. » » 13.50, » 26.74.

o-Toluolazophenol, (1 : 2) $C_6H_4(CH_3) . N : N . C_6H_4 . OH$.

Die Addition von Chlorwasserstoff an *o*-Toluolazophenol ist schon von Düsterbehn erwähnt worden[1]). Nach seiner Angabe bildet das Salz einen amorphen, dunkel ponceaufarbenen Niederschlag; wir haben jedoch dasselbe als aus Aggregaten von dunkelrothen Nadeln oder Prismen bestehend unter dem Mikroskop erkannt. Dieselben erweichen gegen 120° und schmelzen unter Zersetzung bei 141°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O . HCl$.

Procente: HCl 14.69.

Gef. » » 14.89.

m-Toluolazophenol, (1 : 3) $C_6H_4(CH_3) . N : N . C_6H_4 . OH$.

Nach den Angaben von Düsterbehn[2]) erhielt man einen amorphen carminrothen Niederschlag des Chlorhydrats durch Lösen des Azophenols in Benzol und Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff.

p-Toluolazophenol, $C_6H_4(CH_3) . N : N . C_6H_4OH$.

Klein beschreibt das Chlorhydrat dieser Substanz als ein leuchtend carminrothes Pulver, welches unter Dunkelfärbung bei 172° schmilzt[3]). Wir fanden, dass dasselbe gegen 163° erweicht, bei 169° schmilzt und sich bei 176° zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O. HCl$.

Procente: N 11.27.

Gef. » » 11.38.

Ausser diesen Verbindungen sind noch verschiedene Chlorhydrate in den Dissertationen der Schüler Jacobson's beschrieben worden.

[1]) Dissertation, S. 10. [2]) Dissertation, S. 21.

[3]) Dissertation, S. 37.

Marsden[1]) hat das Chlorhydrat des Benzolazo-*o*-kresols als einen carminrothen Niederschlag beschrieben, während Schwarz[2]) einen feuerrothen Körper beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung von *p*-Toluolazo-*o*-kresol erhalten hat.

Ferner hat Piepenbrink[3]) das Verhalten des *p*-Toluolazo-*p*-kresols gegen Salzsäure untersucht und fand, dass das gebildete Chlorhydrat schon nach 15 Minuten Liegen an der Luft fast allen Chlorwasserstoff verloren hatte. Er zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass:

»Paraoxyazoverbindungen Chlorwasserstoff einigermaassen fest zu binden vermögen,

»Orthooxyazoverbindungen dagegen die in Benzollösung aufgenommene Chlorwasserstoffmenge an der Luft fast augenblicklich entweichen lassen«.

Einwirkung von Wasser auf die Chlorhydrate.

Wie schon oben erwähnt wurde, sind verschiedene Azophenole durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Versetzen mit Wasser leicht in ihre wasserhaltigen Modificationen überzuführen. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass auch die Chlorhydrate dieser Azophenole sich durch Einwirkung des Wassers in ihre Hydrate verwandeln lassen würden; diese Annahme hat sich als richtig erwiesen.

Benzolazophenol.

Das zurückgebildete Azophenol schmilzt bei 152° und ist in jeder Hinsicht mit dem ursprünglichen identisch.

o-Chlorbenzolazophenol.

Mit Wasser oder Natriumacetatlösung behandelt verliert das Chlorwasserstoffsalz seine Salzsäure und geht in die schon beschriebene wasserhaltige Modification des Azophenols über[4]).

m-Chlorbenzolazophenol.

Behandelt man das trockene Chlorhydrat mit kaltem Wasser, so geht es direct unter Chlorwasserstoffabspaltung in das violette, wasserhaltige *m*-Chlorbenzolazophenol über: erwärmt man, so tritt gegen 70° Farbenwechsel ein und das ursprüngliche gelbe Azophenol wird unter Wasserabspaltung zurückgebildet. Diese Erscheinung ist um so bemerkenswerther, da das Azophenol in Berührung mit kaltem Wasser ganz beständig ist und nicht die geringste Neigung Wasser aufzunehmen zeigt.

[1]) Dissertation, S. 20.
[2]) Dissertation, S. 30.
[3]) Dissertation, S. 45.
[4]) Diese Berichte 28, 799.

p-Chlorbenzolazophenol.

Bei Behandlung mit Wasser erhielt man direct aus dem Salzsäuresalz das ursprüngliche wasserfreie Azophenol, eine wasserhaltige Modification wurde in diesem Falle nie beobachtet.

o-Toluolazophenol.

Jacobson hat zuerst bemerkt, dass ausser der bei 102° schmelzenden Modification zuweilen auch Präparate, welche bei circa 70° schmelzen, erhalten werden können[1]). Wir haben nun gefunden, dass beim Behandeln des Chlorhydrats mit Wasser eine hellgelbe Substanz entsteht, welche, nach dem Abpressen auf Thon, bei 76° schmilzt. Nach einiger Zeit steigt der Schmelzpunkt auf 102°, die Analyse wurde daher mit der luftgetrockneten Substanz ausgeführt. Um Täuschungen zu vermeiden, wurde in jedem Falle der Schmelzpunkt gleich vor der Analyse wieder bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$, $^1/_2H_2O$.

Procente:	C	70.59,	H 5.88,	N 12.68.
Gef. »	»	70.34, 70.29,	» 5.44,	» 12.82.

p-Toluolazophenol.

Wird das Chlorhydrat mit Wasser behandelt, so entsteht zunächst unter Chlorwasserstoffabspaltung das ursprüngliche wasserfreie *p*-Toluolazophenol.

Nach den oben angeführten Versuchen darf man vielleicht die Bildung der wasserhaltigen Azophenole als einen einfachen Ersatz von Chlorwasserstoff durch Wasser betrachten und durch folgende allgemeine Gleichung veranschaulichen:

$$2(X.N_2.C_6H_4(OH).HCl) + H_2O = 2HCl + (X.N_2.C_6H_4(OH).H)_2O.$$

Gegen die Auffassung, dass das Wasser nur als Krystallwasser gebunden ist, kann man den Einwand erheben, dass die wasserfreien Azophenole selbst in Berührung mit kaltem Wasser dasselbe nicht aufnehmen.

Die wasserhaltigen Complexe dieser Art sind aber, wie schon früher betont wurde[2]), sehr leicht zersetzlich; sie spalten sich in Azophenol und Wasser nicht nur durch Erhitzen, sondern auch durch Auflösen. Eine Wiederholung der kryoskopischen Molekulargewichtsbe-

[1]) Jacobson, Ann. d. Chem. **287**, 161. Ueber die Resultate seiner Versuche hat Hr. Prof. Jacobson mir auf freundlichste Weise Mittheilung gemacht und diesen Gegenstand mir zu weiterer Ausarbeitung überlassen. Es sei mir hier gestattet, demselben meinen besten Dank auszusprechen.

Hewitt.

[2]) Diese Berichte **28**, 800.

stimmung bei dem gelben *o*-Chlorbenzolazophenol hat die Zahlen 146 und 164 gegeben, während die Formel

$$\frac{C_{24}H_{20}N_4Cl_2O_3}{3}$$

161 verlangt. Diese Bestimmung wurde in Eisessiglösung ausgeführt.

An welcher Stelle im Moleküle die Azophenole Chlorwasserstoff addiren, kann man nicht sagen; um nähere Auskunft über diese Frage zu erhalten, haben wir die Salzbildungsfähigkeit der acylirten und alkylirten Azophenole untersucht.

Die Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfonyl-Derivate der oben angeführten Azophenole scheinen Chlorwasserstoff nicht merklich aufzunehmen. Leitet man Salzsäuregas in ihre benzolischen Lösungen, so bemerkt man gewöhnlich die Ausscheidung von Krystallen, welche jedoch aus unveränderter Substanz bestehen und nur durch die Salzsäure aus der Lösung verdrängt werden. Diese Verdrängung ist nie eine vollständige, nach dem Sättigen des Benzols mit dem Chlorwasserstoff besitzt die Lösung noch die (natürlich etwas hellere) Farbe der ursprünglichen Lösung, während im Falle der Azophenole die Lösungen ganz entfärbt werden. Diese Acylderivate werden auch in äusserst geringer Menge von heisser concentrirter Salzsäure aufgenommen.

Bei den alkylirten Azophenolen liegen die Verhältnisse etwas verschieden; wie W. Fischer schon gezeigt hat, löst sich das Benzolazophenetol in gelinde erwärmter, concentrirter Salzsäure leicht auf. Beim Abkühlen scheidet sich ein Chlorhydrat ab, welches aber an der Luft zu leicht Salzsäure verliert, um analysirt zu werden. Dagegen hat er durch Versetzen der warmen Salzsäurelösung mit Platinchlorid bezw. Goldchlorid beständige Doppelchloride erhalten, welchen er ihrem Metallgehalt gemäss die folgenden Formeln zuschreibt:

$$(C_6H_5.N:N.C_6H_4.OC_2H_5.HCl)_2.PtCl_4.$$

$$(C_6H_5.N:N.C_6H_4.OC_2H_5.HCl)_2.AuCl_3.$$ [1])

Wir haben das Chlorplatinat nach seinen Angaben bereitet und fanden den Schmelzpunkt bei 186° (185° nach Fischer). Ferner haben wir zur Controlle der Formel nicht nur den Platingehalt bestimmt, sondern auch eine Chlorbestimmung ausgeführt.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.62, Cl 24.71.

Gef. » » 22.69, » 24.00.

Wir haben ferner den Aethyläther des *m*-Chlorbenzolazophenols und die Methyl- und Aethyl-Aether des *p*-Chlorbenzolazophenols auf ihre Salzbildungsfähigkeit geprüft.

m-Chlorbenzolazophenyläthyläther wird in folgender Weise hergestellt. Man löst 10 Theile *m*-Chlorbenzolazophenol in 100 Theilen

[1]) Dissertation S. 11.

absolutem Alkohol, welcher 1 Theil gelöstes Natrium enthielt, versetzt mit überschüssigem Bromäthyl und kocht gelinde am Rückflusskühler während 4 Stunden. Der Kolbeninhalt wird sodann in verdünnte Natronlauge gegossen, und das Aethylderivat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Aethylderivat in schönen, gelben, flachen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 51°.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4.OC_2H_5$.

Procente: C 64.49, H 4.99.

Gef. » » 64.37, » 5.29.

In den meisten organischen Lösungsmitteln wie auch in warmer concentrirter Salzsäure leicht löslich. Liefert ein hellrothes Chlorplatinat vom Schmelzpunkte 182° (unter Zersetzung).

Die Methyl- und Aethyl-Aether des *p*-Chlorbenzolazophenols wurden nach der oben skizzirten Methode von Herrn H. A. Phillips dargestellt; erwähnt sei nur, dass die Methylirung bezw. Aethylirung nicht unter Rückfluss, sondern in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von 110° ausgeführt wurde.

Der Methyläther bildet gelbe Blättchen, welche bei 122° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4OCH_3$.

Procente: C 63.29, H 4.46.

Gef. » » 64.16, » 4.59.

Leicht löslich in warmer Salzsäure, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und seinen Homologen, Chloroform und heissem Alkohol, schwer dagegen in Ligroïn. Bildet ein in hellrothen Nadeln krystallisirendes Chlorplatinat. Schmelzpunkt 216° (unter Zersetzung).

Der Aethyläther zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol aus. In Ligroïn ist er auch schwer löslich, wird jedoch von den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Aus kochendem Alkohol erhält man hellgelbe Nadelgruppen, welche bei 118° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4.OC_2H_5$.

Procente: C 64.49, H 4.99.

Gef. » » 64.86, » 5.45.

Die Substanz löst sich gleichfalls in warmer concentrirter Salzsäure auf und bildet ein bei 201° (unter Zersetzung) schmelzendes, dunkelrothes Chlorplatinat.

Vielleicht wird die Alkylirung der Chlorhydrate Resultate geben, welche ein Urtheil über deren Constitution zulassen werden; unsere Versuche in dieser Richtung sind aber noch nicht zu Ende geführt.

East London Technical College.

293. R. Stoermer und H. Brockerhof: Ueber Nitrophenacetole und eine Synthese des 2-Methylphenmorpholins (β-Methyldihydrobenzoparoxazins).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Veranlasst durch eine Mittheilung von O. Unger[1]) über Derivate des Benzoparathiazins, erlauben wir uns unsere Untersuchungen über die Acetonäther des *p*- und *o*-Nitrophenols vorzulegen. Wie der Eine von uns vor einiger Zeit mittheilte[2]), entstehen aus Monochloraceton und den Natrium- oder Kalium-Salzen von Phenolen Acetonäther (oder Phenyläther des Acetonalkohols), die mit dem Namen »Acetole« belegt wurden. Wie an anderer Stelle demnächst eingehender dargelegt werden soll, sind diese Acetole befähigt, unter Wasseraustritt sehr leicht in β-methylirte Cumaronderivate überzugehen. Dieser Uebergang war maassgebend für die Darstellung nitrirter Phenacetole, um auf diese Weise zu nitrirten Methylcumaronen zu gelangen.

Ueberraschender Weise versagte hier die sonst so überaus leicht und glatt erfolgende Reaction, und es ist uns auf keine Weise gelungen, aus *p*- oder *o*-Nitrophenacetol ein Nitromethylcumaron zu gewinnen, obwohl die Versuche in verschiedenster Weise abgeändert wurden. Es ist dies um so auffallender, als es bekanntlich Nuth[3]) auf dem von Hantzsch erfolgreich beschrittenen Wege gelang, aus *p*-Nitrophenol und α-Chloracetessigester einen *p*-Nitromethylcumarilsäureester zu gewinnen. Als Condensationsmittel dienten uns concentrirte Schwefelsäure (unter verschiedenen Bedingungen), rauchende Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, allein und in Verbindung mit Natriumacetat, Chlorzink und Eisessig oder Essigsäureanhydrid, doch gelang es nie, obwohl sich die Bildung eines Nitrocumarons durch Farbenreactionen constatiren liess, dasselbe zu isoliren. Ebenso vergeblich verliefen die Versuche bei dem Einwirkungsproduct von Chloraceton auf *p*-Amidophenolnatrium und das Natriumsalz des *p*-Acetamidophenols, hier jedoch wohl aus anderen Gründen.

Die Nitrophenacetole, deren Bildung erst bei erhöhter Temperatur, also bei weitem nicht so leicht erfolgt, wie die des Phenacetols selbst oder die seiner Homologen, reagiren nicht nur als Ketone, sondern stellen auch schwache Säuren dar und bilden Salze, wie der Acetessigester, also entweder

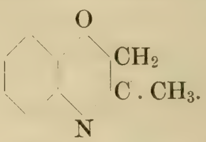
$$NO_2 . C_6H_4 . O . CHNa . CO . CH_3$$

oder $NO_2 . C_6H_4 . O . CH = C(ONa) . CH_3$,

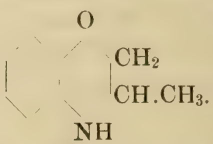
[1]) Diese Berichte 30, 607. [2]) Diese Berichte 28, 1253.
[3]) Diese Berichte 20, 1333.

doch sind die Untersuchungen über die Einwirkungsproducte von Halogenalkylen auf diese Salze noch nicht abgeschlossen.

Bei dem näheren Studium des *o*-Nitrophenacetols zeigte es sich, dass unter dem Einfluss von Reductionsmitteln je nach den Bedingungen verschiedene Körper entstehen können. Reducirt man mit einer kalten concentrirten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure, so entsteht eine tertiäre Base, die sehr zersetzlich ist und der jedenfalls die Constitution eines Methylbenzoparoxazins zukommt:

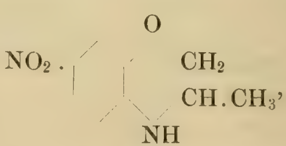


Wir haben diese Base jedoch nicht so eingehend untersucht, wie die Reductionsproducte, die man durch Einwirkung von rauchender Salzsäure und Zinn auf die alkoholische Lösung des *o*-Nitrophenacetols in der Wärme erhält. Hier entstehen zwei Basen, eine flüssige secundäre und eine krystallisirte tertiäre, die sich durch ihre verschiedene Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen trennen lassen. Der ersteren, leichter flüchtigen kommt die empirische Formel $C_9H_{11}NO$ zu und sie stellt nach unserer Untersuchung ein Methylderivat des von Knorr[1]) erhaltenen Phenmorpholins von folgender Constitution dar:



Für die schwerer flüchtige, nur in sehr geringer Menge auftretende feste Base konnten wir bisher keine sichere Formel aufstellen, obwohl die Analysen untereinander ausgezeichnet übereinstimmen. Auch aus ihren Reactionen war vorläufig ein Anhaltspunkt nicht zu gewinnen.

Aus dem Nitrosamin des Methylphenmorpholins konnte nach einer erst später zu publicirenden Reaction in ausgezeichneter Ausbeute ein Nitrokörper erhalten werden, dem sehr wahrscheinlich diese Formel zukommt:



und der sich leicht zu einem Amidomethylphenmorpholin reduciren liess. Die erhaltene Base zeigte die Reactionen eines secundären und

[1]) Diese Berichte **22**, 2085.

primären Amins. Die zahlreichen Derivate der Ketone und der Basen sind im experimentellen Theil beschrieben.

Experimenteller Theil.

p-Nitrophenacetol, $NO_2 . C_6H_4 . O . CH_2 . CO . CH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir zuerst vom Natriumsalze des *p*-Nitrophenols aus, bis wir fanden, dass das Kaliumsalz besser reagirt, d. h. die Reaction mit Monochloraceton schon früher eintreten lässt, wodurch ziemlich starker Zersetzung vorgebeugt wird. Man erhitzt 1 Mol. *p*-Nitrophenolkalium, das staubtrocken sein muss, mit etwa der sechsfachen theoretischen Menge Monochloraceton in einem geräumigen Kolben ca. 3 Stunden am Rückflusskühler bis nicht ganz zum Siedepunkte des Chloracetons. Danach wurde mit Wasserdampf das letztere abgetrieben und im Rückstande eine braune Masse erhalten, die alsbald erstarrte. Aus der alkoholischen, mit Thierkohle digerirten Lösung schieden sich beim Erkalten kleine schuppenförmige Krystalle ab, die zur weiteren Reinigung mehrmals aus viel Wasser und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das erhaltene *p*-Nitrophenacetol bildet schwach gelbliche Blättchen und schmilzt bei 81°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Chloroform. In Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe und kann durch Säuren daraus unverändert ausgefällt werden. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung des *p*-Nitrophenolkaliums 50 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. Procente: C 55.38, H 4.61, N 7.17.
Gef. » » 55.68, » 4.93, » 7.45.

Semicarbazon, $NO_2 . C_6H_4 . O . CH_2 . C (: N . NH . CO . NH_2) . CH_3$.

Weisser flockiger Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ein krystallinisches Pulver bildet. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 216°.

Analyse: Ber. Procente: N 22.22.
Gef. » » 21.97.

Die Bisulfitverbindung des Ketons wird erhalten beim Erwärmen mit etwa der 15-fachen Menge Bisulfitlösung. Nach dem Abfiltriren des Ungelösten scheidet sie sich aus dem Filtrat als glänzend-weisses, krystallinisches Pulver ab, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich ist.

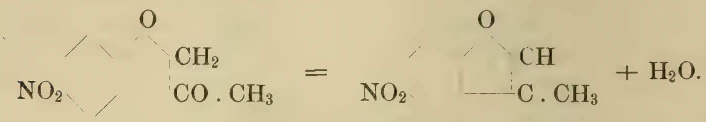
Das Phenylhydrazon wurde in der gewöhnlichen Weise als dunkelbraunes, bald erstarrendes Oel erhalten, das aus Alkohol umkrystallisirt in kleinen, intensiv gelben Nadeln anschoss. Schmp. 140°.

Analyse: Ber. Procente: N 14.73.
Gef. » » 14.97.

Das Oxim bildet eine rein weisse Krystallmasse, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und warmem Alkohol. Schmp. 119°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.33.
Gef. » » 13.35.

Sehr zahlreich waren die Versuche, die auf die Bildung eines Cumaronringes abzielten:



Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, die nach den Versuchen des Einen von uns bei allen methylirten Phenacetolen schon in der Kälte ausserordentlich leicht eine Ringschliessung herbeiführt, wurde selbst nach dem Erwärmen neben etwas verkohlter Substanz nur das unveränderte Keton zurückgewonnen, wie sich aus der Bestimmung des Schmelzpunktes ergab. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert das Keton eine intensiv violette Färbung, die für Cumarone charakteristisch ist, doch entsteht ein solches offenbar nur in ganz untergeordneter Menge. Rauchende Schwefelsäure liefert ein sehr hoch schmelzendes, schwefelhaltiges Product von wenig einladendem Aussehen. Dieselben negativen Resultate wurden auch mit allen übrigen Condensationsmitteln erhalten.

o-Nitrophenacetol, $C_6H_4<^{NO_2\,(1)}_{OCH_2 . CO . CH_3\,(2)}$.

Die Einwirkung von Monochloraceton auf Alkalisalze des *o*-Nitrophenols ist bei weitem heftiger, als bei der Paraverbindung. Das Natriumsalz anzuwenden ist nicht zweckmässig, da der Punkt der Umsetzung erst bei 115° eintritt, dann aber meist unter Feuererscheinung oder völliger Verkohlung, selbst wenn Verdünnungsmittel angewendet werden. Das Kaliumsalz reagirt schon bei 90°, und die Einwirkung verläuft, wenn in verdünnter Lösung gearbeitet wird, gleichmässig.

Vollkommen trockenes *o*-Nitrophenolkalium stellten wir in der Weise dar, dass wir die berechnete Menge Kaliumäthylat mit 1 Mol. *o*-Nitrophenol zusammenbrachten und den Alkohol im Vacuumheizexsiccator verdunsteten. Wenn man aus diesem nach einigen Stunden den festen Kuchen des Kaliumsalzes herausnimmt, pulvert, und noch einmal längere Zeit in demselben Apparat erhitzt, so erhält man ein von Alkohol und Wasser absolut freies Präparat, das auch vollkommen frei von Reductionsproducten ist. Man übergiesst dann in einem Kolben das gepulverte Kaliumsalz mit so viel trockenem Aceton, dass ein gleichmässig dünner Brei entsteht, setzt dann die $2^1/_2$-fache theoretische Menge Chloraceton hinzu und erhitzt im Oel-

bade auf 90°, wo meist sofort die Umsetzung beginnt. Wir verwandten jedesmal 17.8 g *o*-Nitrophenolkalium, 15 g Aceton und 20 g Chloraceton. Nach beendeter Einwirkung wurde noch $1^1/_2$ Stunden auf 115—120° erhitzt und dann das überschüssige Chloraceton, Aceton und zurückgebildete *o*-Nitrophenol mit Wasserdämpfen abgetrieben. Der hellbraune, nach dem Abkühlen feste, krystallinische Rückstand wurde mit Wasser mehrfach durchgeschüttelt, mit heissem Alkohol aufgenommen und mit Thierkohle behandelt. Nach dem Filtriren schieden sich sofort beim Abkühlen nadelförmige Krystalle ab, die aus heissem Wasser umkrystallisirt, in langen, seidenglänzenden, feinen, fast farblosen Nadeln anschossen. Das so erhaltene *o*-Nitrophenacetol schmilzt bei 69°, ist kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, ebenso in warmem Alkohol, leicht in Aether, Benzol etc., und ist zum Unterschied von *o*-Nitrophenol nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Analyse: Ber. Procente: C 55.38, H 4.61, N 7.17.
Gef. » » 55.70, » 4.44, » 7.55.

Die Bisulfitverbindung bildet glänzende weisse Schüppchen; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol.

Das Semicarbazon ist ein weisses krystallinisches Pulver; schwer löslich in Wasser, auch in heissem, ebenso in Alkohol und Aether. Schmp. 178°.

Analyse: Ber. Procente: N 22.22.
Gef. » » 22.34.

Das Phenylhydrazon schied sich zunächst als dunkles Oel aus, das nach dem Erstarren beim Umkrystallisiren kleine, gelbe, zersetzliche Blättchen lieferte. Löslich in Aether und warmem Alkohol; Schmp. 101°.

Analyse: Ber. Procente: N 14.73.
Gef. » » 14.86.

Das Oxim bildet feine weisse Nadeln; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol beim Erwärmen. Schmp. 102°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.33.
Gef. » » 13.42.

Reductionsproducte des *o*-Nitrophenacetols.

Die alkoholische Lösung des Ketons wurde mit rauchender Salzsäure versetzt; sodann wurden unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade langsam Zinnspähne hinzugefügt, bis etwa nach anderthalb Stunden Entfärbung der anfangs schwach gefärbten Flüssigkeit eingetreten war. Nach dem Abfiltriren von überschüssigem Zinn und dem Verdunsten des Alkohols wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Die beiden bei dieser Reduction ent-

standenen Basen sind durch fractionirte Dampfdestillation trennbar. Die ölförmige secundäre Base ist leichter flüchtig, die krystallisirte tertiäre geht erst später über; die erstere ist, wenn auch schwer, so doch etwas löslich in Wasser, die letztere so gut wie unlöslich. Der flüssige Körper entsteht in weitaus überwiegender Menge, es gelang schliesslich, aus 25 g *o*-Nitrophenolkalium 6 g der reinen Base zu erhalten; die krystallisirte Base dagegen entsteht auch unter den verschiedentlichst abgeänderten Bedingungen immer nur in sehr kleiner Menge.

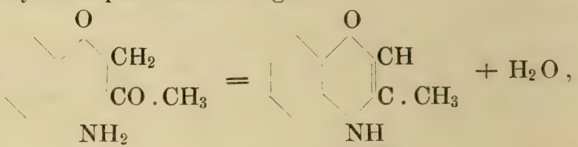
Analysen der flüssigen Base:

Gef. Procente: C 71.79, 72.65, 72.36, H 7.70, 7.72, 7.47, N 9.25.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_9H_{11}NO$, welche folgende Werthe verlangen würde:

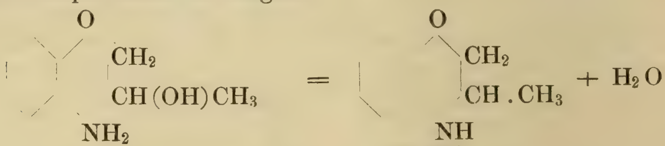
Ber. Procente: C 72.48, H 7.38, N 9.39.

Die Möglichkeiten, welche in einfacher Weise die Bildung von secundären Basen erklären, sind die beiden folgenden. Es bildet sich zuerst *o*-Amidophenacetol, welches unter Verlust eines Mol. Wasser in ein Methylbenzoparoxazin übergeht:

I. 

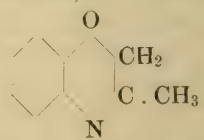
C_9H_9NO

oder es entsteht durch weitere Reduction des *o*-Amidophenacetols ein secundärer Alkohol, aus dem unter Wasserabspaltung ein Methyldihydrobenzoparoxazin hervorgeht:



$C_9H_{11}NO$

Die erste Base, der die Formel C_9H_9NO zukommt, würde fordern: Proc.: C 73.46, H 6.12, N 9.52, für die zweite berechnen sich die oben angegebenen Werthe. Besonders der Wasserstoffgehalt spricht entschieden zu Gunsten der zweiten Formel. Abgesehen davon, dass die Bildung einer ungesättigten secundären Base nach Gleichung I etwas Unwahrscheinliches hat,

(man würde erwarten: )

spricht auch das ganze Verhalten des Körpers für das einer Hydroverbindung, so vor allem die grosse Beständigkeit. Die bei gelinder

Reduction in der Kälte thatsächlich entstehende Base C_9H_9NO (s. u.) ist sehr unbeständig und sehr empfindlich gegen oxydative Einflüsse.

Die ölige Base lässt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren; sie siedet bei 24 mm bei 150—152° und stellt ein farbloses Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen dar. Bei längerem Stehen färbt sie sich schwach, ohne an Reinheit einzubüssen. Das spec. Gewicht = 1.1148 bei 15°, der Brechungsindex $n_{(D)} = 1.577$. Die Molekularrefraction ergiebt sich daraus $\mathfrak{M} = 43.851$, berechnet = 43.341.

Zur weiteren Charakterisirung wurden folgende Derivate dargestellt:

Das salzsaure Salz, $C_9H_{11}NO.HCl$, wird beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base nach längerem Stehen in Form von grossen, schwach gefärbten, rhombischen Krystallen erhalten, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und sich nach einiger Zeit grün färben.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.
Gef. » » 19.00.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$, wird dargestellt, indem man die Lösung der Base in Salzsäure mit Aether überschichtet und mit Platinchlorid versetzt. Es entsteht sofort eine fein-krystallinische, gelbbraune Fällung, die abfiltrirt und mit Aether nachgewaschen wird. Bei den Versuchen, das Salz aus Wasser oder Alkohol umzukrystallisiren, zersetzt es sich. Schmp. 197°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.47.
Gef. » » 27.26.

Harnstoff des Methylphenmorpholins, $CO<^{NH_2}_{NC_9H_{10}O}$.

Beim Versetzen von 1 g der in Salzsäure gelösten Base mit der berechneten Menge Kaliumcyanat schieden sich nach einiger Zeit spiessige Krystalle ab, die aus sehr verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt, ein feines, glänzend-weisses, krystallinisches Pulver bildeten vom Schmp. 119°, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: N 14.58.
Gef. » » 14.81.

Der Sulfoharnstoff, $CS<^{NH_2}_{NC_9H_{10}O}$, wurde in analoger Weise aus der Base und Rhodankalium erhalten. Die Verbindung ist wegen ihrer grossen Löslichkeit schwer umzukrystallisiren und auch an der Luft leicht veränderlich. Schön ausgebildete, ziemlich derbe Krystalle (aus Benzol) vom Schmp. 93°.

Analyse: Ber. Procente: S 15.38.
Gef. » » 15.53.

Der Phenylharnstoff, $CO<\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NC_9H_{10}O\end{smallmatrix}$, entsteht aus Phenylcyanat in nicht heftiger Reaction als zuerst zähe, glasartige Masse, die beim Verreiben mit wenig Alkohol fest wird. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet er feine, weisse, wollige Nädelchen vom Schmp. 138°. Leicht löslich in Aether, schwer in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: N 10.41.
Gef. » » 10.52.

Phenylsulfoharnstoff, $CS<\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NC_9H_{10}O\end{smallmatrix}$.

Viel weniger energisch, als Phenylcyanat wirkt Phenylsenföl auf die Base ein. Erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Reaction ein, und man erhält aus verdünntem Alkohol krystallisirt kleine, stark lichtbrechende, plattenförmige Krystalle vom Schmp. 125°.

Analyse: Ber. Procente: N 9.85.
Gef. » » 10.26.

Acetylmethylphenmorpholin, $C_9H_{10}NO . COCH_3$.

Ein Gemisch der Base und Essigsäureanhydrid wurde längere Zeit rückfliessend erhitzt und sodann in Wasser gegossen; die ausgeschiedene Acetylverbindung bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt weisse, derbe Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Schmp. 87°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.32.
Gef. » » 7.36.

Die Benzoylverbindung, $C_9H_{10}NO . COC_6H_5$, nach Schotten-Baumann dargestellt, bildet weisse, stark lichtbrechende, derbe Krystalle vom Schmp. 126°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.49.
Gef. » » 5.71.

Das Pikrat, $C_9H_{11}NO . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, entsteht sofort auf Zusatz einer conc. Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der Base in möglichst wenig Alkohol. Sie bildet grünlich-gelbe, kleine Würfel vom Schmp. 141°.

Analyse: Ber. Procente: N 14.81.
Gef. » » 14.43.

Das Nitrosamin, $C_9H_{10}NO . NO$, aus der salzsauren Lösung der Base und Natriumnitrit bereitet, ist ein dickes, dunkelgelbes Oel von eigenthümlichem, stark an Pfefferminze erinnerndem Geruche, das die Liebermann'sche Reaction schön zeigt. Es zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum.

Analyse: Ber. Procente: N 15.70.
Gef. » » 15.73.

Das Nitrosamin geht nach einer erst später eingehender zu publicirenden Reaction glatt in ein Nitronitrosamin über, das aus Alkohol krystallisirt in leuchtend orangegelben, glänzenden Krystallen erhalten wird. Die Analysen stimmen wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz nicht ganz genau, doch lassen die Reactionen des Körpers keinen Zweifel an dieser Zusammensetzung übrig.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO \cdot (NO) \cdot (NO_2)$.

Procente: C 48.43, H 4.03, N 18.83.

Gef. » » 48.19, » 3.99, » 18.11, 17.83, 17.98.

Das Nitronitrosamin ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, und schmilzt bei 159⁰. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist der Körper beständig, von Salzsäure wird er wie alle Nitrosamine unter Abspaltung der Nitrosogruppe in das entsprechende secundäre Amin, hier also das Nitromethylphenmorpholin, übergeführt.

Nitro-methylphenmorpholin, $C_9H_{10}NO \cdot NO_2$[1]).

Kocht man die Nitronitrosoverbindung mit überschüssiger conc. Salzsäure, so geht unter Gasentwickelung (NO und Cl) alsbald Alles in die salzsaure Lösung, aus der durch Zusatz von Wasser das Nitromethylphenmorpholin fast vollständig ausgefällt wird. Diese Substanz ist naturgemäss eine sehr schwache Base, die sich nur in conc. Säure löst (mit rein gelber Farbe), andererseits aber auch eine schwache Säure, wie aus ihrer Löslichkeit in conc. Natronlauge hervorgeht. Sie löst sich schon in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem und ist dadurch deutlich vom Nitronitrosamin verschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 132⁰.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NO \cdot NO_2$.

Procente: C 55.67, H 5.51, N 14.43.

Gef. » » 55.76, » 5.58, » 14.57.

Diese Analysen lassen keinen Zweifel auch an der Zusammensetzung des Nitrosokörpers.

Amidomethylphenmorpholin, $C_9H_{10}NO \cdot NH_2$.

Etwa 2 g des Nitrokörpers werden unter Erwärmen mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung mit Natronlauge übersättigt und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb ein schwach bräunlich gefärbtes, stark basisches Oel, das, weil es sich nach längerem Stehen sehr verändert, alsbald mit Phenylcyanat versetzt wurde. Es trat sofort heftige Reaction ein und nach dem Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus verdünntem

[1]) Ueber die Stellung der Nitrogruppe lässt sich vorläufig Genaueres noch nicht sagen, doch machen neuere Beobachtungen die in der Einleitung gegebene Formel wahrscheinlich. Stoermer.

Alkohol resultirte ein feines, weisses, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmp. 207°.

Analyse: Ber. für $CO<^{NH\,.\,C_6H_5}_{NC_9H_9O\,.\,NH\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5}$.

Procente: N 13.93.

Gef. » » 14.21.

Es war also Amidomethylphenmorpholin entstanden, das den Harnstoffrest zwei Mal aufzunehmen gestattet.

Die bei der Reduction des *o*-Nitrophenacetols entstehende feste Base.

Diese Base, die, wie angeführt, leider immer nur in sehr kleiner Menge entsteht, besitzt einen relativ hohen Schmelzpunkt, nämlich 106°. Sie ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, krystallisirt in glänzenden, feinen, weissen Blättchen und hält sich unverändert. Sie reagirt weder mit Chloroform und Kalilauge, noch mit Phenylcyanat, ist also wahrscheinlich eine tertiäre Base. Die zahlreichen Analysen, bei denen besonders der niedrige Kohlenstoffgehalt und der Sauerstoffreichthum auffällt, haben nicht zur Aufstellung einer sicheren Formel geführt, wenigstens nicht in Uebereinstimmung mit dem chemischen Befund.

Analysen: Gef. Procente: C 58.80, 58.89, 58.90, H 6.32, 6.40, 6.39,
» » N 8.04, 8.10.

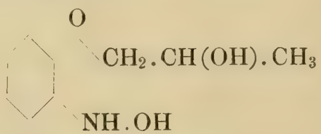
Als einfachste Formeln berechnen sich hieraus diese beiden: I. $C_9H_{13}NO_3$ und II. $C_9H_{12}NO_3$. Die erstere würde verlangen

I. Procente: C 59.01, H 7.10, N 7.65.

Die Formel $C_9H_{12}NO_3$:

II. Procente: C 59.29, H 6.59, N 7.69.

Wie man sieht, stimmen die Analysen besser zu II, besonders im Wasserstoffgehalt, doch würde gerade die Construction dieser Formel grössere Schwierigkeiten machen und wohl die Verdoppelung des Moleküls erfordern. Für die Formel I liesse sich z. B. folgendes Structurbild aufstellen:



$= C_9H_{13}NO_3$

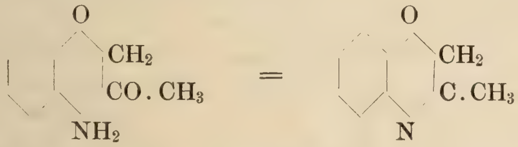
doch würde dieses mit der Thatsache im Widerspruch stehen, dass sich Phenylhydroxylamine nie in saurer Lösung bilden, resp. durch Mineralsäuren leicht in Amidophenole umgelagert werden, während in der That ein primäres Amin nicht vorliegt. Hoffentlich bringt die Fortsetzung dieser Versuche bald Licht in diese Angelegenheit.

Reduction des *o*-Nitrophenacetols durch Zinnchlorür in der Kälte.

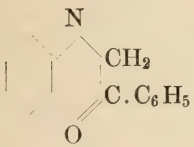
Die alkoholische Lösung des Ketons wurde zu einer conc. Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure hinzugegeben und 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wurde etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und danach die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Aus dem Destillat konnte durch Aether eine kleine Menge eines hellgelben, stechend riechenden Oeles isolirt werden, das beim Stehen an der Luft schnell Veränderung erlitt. Mit Salzsäure färbte es sich gelb und gab mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelviolette Färbung. Da die Base sich so nicht gut analysiren liess, und mit Phenylcyanat ein Harnstoff nicht zu erzielen war, wurde das Platinsalz dargestellt, das eine gelblich-braune Krystallmasse bildet. Mit Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet schmolz es über 250°, also wesentlich höher, als das Platinsalz des Methylphenmorpholins.

Analyse: Gef. Procente: Pt 27.58.

Der Körper ist jedenfalls durch Wasseraustritt aus dem primär gebildeten *o*-Amidophenacetol entstanden.



Sein Platinsalz verlangt Proc. Pt 27.59. Die Base ist somit *α*-Methylbenzoparoxazin und ist ein Analogon des von Lellmann und Donner[1]) aus dem Phenacyläther des *o*-Nitrophenols erhaltenen *α*-Phenylphen-pazoxins



Die Arbeit soll nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

Rostock, im Juni 1897.

[1]) Diese Berichte **23**, 172.

294. Béla von Bittó: Ein Beitrag zur Kenntniss der α-Sulfonormalcapronsäure und ihrer Salze.

[Mittheilung aus dem chemisch-technologischen Laboratorium des Kgl. Josephs-Polytechnicums in Budapest; vorgelegt der ungarischen Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 21. Juni 1897.]

(Eingegangen am 23. Juni, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die α-Sulfonormalcapronsäure wurde aus α-Bromnormalcapronsäureäthylester mittels Ammoniumsulfit hergestellt[1]). Die Darstellung geschah in der Weise, dass α-Bromnormalcapronsäureäthylester[2]) mit der $2^1/_2$-fachen Menge des theoretisch nöthigen Ammonsulfits am Rückflusskühler so lange erhitzt wurde, bis die Einwirkung beendet war, was gewöhnlich schon nach 20—24-stündigem Erhitzen der Fall war. Es muss aber hervorgehoben werden, dass ein Theil des α-Bromnormalcapronsäureäthylesters auch noch nach dieser Zeit unverändert zurückbleibt. Dieser Theil wurde nach beendeter Reaction durch Ausziehen mit Aether entfernt. Nun wurde die wässrige Lösung, welche die Sulfosäure in Form des Ammonsalzes neben dem überschüssigen Ammonsulfit sowie den Zersetzungsproducten enthielt, durch Kochen mit Bleioxyd vom Ammoniak befreit.

Die so erhaltene wässrige Lösung wurde vom überschüssigen Bleioxyd und anderen verunreinigenden Bleisalzen abfiltrirt, und dann die reine Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zerlegt, oder aber es wurde das Bleisalz daraus mit Alkohol gefällt und dann weiter verarbeitet.

Die derart gewonnene α-Sulfonormalcapronsäure diente als Ausgangsmaterial zu meinen weiteren Versuchen. Ich fand indess, dass es nicht zweckmässig ist, diese Sulfosäure mittels ihres Bleisalzes darzustellen, da beim Kochen der Lösung sich auch basische Salze bilden, welche in Wasser nicht löslich sind, somit mit dem Bleioxyd und anderen unlöslichen Bleisalzen verloren gehen. Ich glaube, dass zur Zerlegung des Ammonsalzes der Sulfosäure Barytwasser vortheilhafter benutzt werden kann, da erstens sich in diesem Falle keine basischen Salze bilden, und zweitens das α-sulfonormalcapronsaure Baryum aus seinen Lösungen mit Alkohol leicht rein abgeschieden werden kann.

Bei der Darstellung der α-Sulfonormalcapronsäure mit Hülfe des Bleisalzes erhielt ich aus 100 g α-Bromnormalcapronsäureäthylester 46.2 g α-Sulfonormalcapronsäure (d. i. auf α-Bromnormalcapronsäure

[1]) Strecker, Ann. der Chemie Bd. **140**, 90 und Hemilian, Ann. der Chemie Bd. **176**, 1.

[2]) Aus normaler Gährungscapronsäure dargestellt.

berechnet = 53.1 g), somit ca. 53 pCt. der theoretisch aus α-Bromnormalcapronsäureäthylester erhältlichen Menge.

Die α-Sulfonormalcapronsäure bildet einen gelblichen Syrup, welcher nach langem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator oder Vacuum zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt; beim Stehen bräunt sie sich allmählich und zersetzt sich in geringem Maasse, sodass auch die Gegenwart freier Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Anfangs dachte ich, dass diese Bräunung resp. Zersetzung der α-Sulfonormalcapronsäure, sowie das Auftreten der freien Schwefelsäure davon herrühren, dass beim Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff ein Theil desselben zu Schwefelsäure oxydirt zurückbleibt. Indessen fand ich später, dass auch dann, wenn man das Baryumsalz als Ausgangsmaterial zur Darstellung der freien Säure benutzt und die Gegenwart freier Schwefelsäure dadurch eliminirt, dass man eine zur Zerlegung des Baryumsalzes ungenügende Menge anwendet, die Zersetzung der Sulfosäure sowie die Anwesenheit freier Schwefelsäure constatirt werden konnte.

In geringerem Maasse scheint sich diese Zersetzung auch dann einzustellen, wenn man die freie Säure auf dem Wasserbade eindampft.

Die α-Sulfocapronsäure ist hygroskopisch, und enthält ein Molekül Krystallwasser eingeschlossen. Sie löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und kaum in Aether. Die Analyse ergab folgendes Resultat[1]):

	gefunden I	gefunden II	mittel	berechnet für $C_6H_{12}SO_5 + H_2O$
Krystallwasser bei 100°	8.65 pCt.,	—	8.65 pCt.,	8.41 pCt.
Schwefel	14.55 »	14.22 pCt.,	14.39 »	14.95 »
Kohlenstoff	33.32 »	33.50 »	33.41 »	33.64 »
Wasserstoff	6.50 »	6.60 »	6.55 »	6.54 »

Beim Erhitzen über 100° zersetzt sich die Säure schon, bei 110° verkohlt sie.

Das saure α-sulfonormalcapronsaure Ammon, $C_6H_{11}SO_5 . NH_4 + H_2O$ entsteht beim Lösen der α-Sulfonormalcapronsäure in verdünntem Ammoniak, und bildet eingedampft einen Syrup mit gelblichem Stich, welcher nach langem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum oder im Exsiccator zu einer festen Masse erstarrt, ohne jedoch eine Krystallform beobachten zu lassen. Das Salz reagirt stark sauer, ist äusserst hygroskopisch, löst sich in Wasser sehr leicht und krystallisirt mit einem Molekül Wasser. Bis 140° kann es ohne Zersetzung erhitzt werden; bei dieser Temperatur ver-

[1]) Ich bemerke, dass ich die Analyse immer mit einer aus einer anderen Darstellung herrührenden Substanz gemacht habe.

liert es 1/4 Molekül Krystallwasser. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab:

	gefunden I	gefunden II	mittel	berechnet für $C_6H_{11}SO_5 . NH_4 + {}^3/_4 H_2O$
Schwefel . .	13.79 pCt.,	13.79 pCt.,	13.79 pCt.,	14.12 pCt.
Ammoniak . .	8.07 »	—	8.07 »	7.50 »

Krystallwasserbestimmung:

	bei 140° getrocknet I	II	mittel	berechnet für $C_6H_{11}SO_5 . NH_4 + {}^1/_4 H_2O$
Krystallwasser	2.40 pCt.,	1.96 pCt.,	2.19 pCt.,	2.11 pCt.

Man muss also annehmen, dass das bei 140° getrocknete Salz noch immer 3/4 Mol. Krystallwasser einschliesst, was umso wahrscheinlicher wird, wenn man berücksichtigt, dass ähnliche Salze mit 1/4 Mol. Krystallwasser nicht bekannt sind. Diese Umstände zwingen uns zu der Annahme, dass dieses Salz mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt.

Das neutrale α-sulfonormalcapronsaure Ammon versuchte ich derart darzustellen, dass ich die freie Säure in concentrirtem Ammoniak löste und hierauf längere Zeit kochte. Auf diese Weise erhielt ich aber wieder das saure Ammonsalz. Ueber weitere Versuche soll in einer folgenden Mittheilung berichtet werden.

α-sulfonormalcapronsaures Calcium,
$C_6H_{10}SO_5 . Ca + 1^1/_2 H_2O$.

Es wurde dargestellt, indem ich die wässrige Lösung der Säure mit Kalkmilch oder Kalkwasser übersättigte, dann aufkochte und den Ueberschuss des Kalkes mit Kohlensäure entfernte, hierauf die Lösung — behufs Vermeidung der Bildung basischer Salze — im Vacuum einengte.

Derart dargestellt krystallisirt das α-sulfonormalcapronsaure Calcium so schlecht, dass nicht einmal die Krystallform bestimmt werden kann. Besser entwickelte Krystalle erhielt ich indessen durch allmähliches Verdunsten an der Luft; sie scheinen aus rhombischen Blättern zu bestehen.

Das wasserfreie α-sulfonormalcapronsaure Calcium ist im Gegensatze zu den entsprechenden Strontium- und Baryum-Salzen hygroskopisch; auch in Wasser löst es sich leichter, als die letztgenannten Salze; aus seiner Lösung kann es durch Alkohol nicht abgeschieden werden. Bis 200° erhitzt zersetzt es sich nicht.

Die Analyse des krystallwasserfreien, getrockneten Salzes ergab:

	gefunden I	gefunden II	mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5 . Ca$
Calcium	16.75 pCt.,	17.28 pCt.,	17.02 pCt.,	17.09 pCt.
Schwefel	—	13.62 »	13.62 »	13.67 »

Krystallwasserbestimmungen:

	bei 140°	mittel	bei 160°	mittel
I.	7.65 pCt.	7.69 pCt.,	10.20 pCt.	10.43 pCt.
II.	7.72 »		10.65 »	

berechnet für

$C_6H_{10}SO_5 . Ca + H_2O$	$C_6H_{10}SO_5 . Ca + 1^1/_2 H_2O$
7.14 pCt.	10.34 pCt.

Das neutrale α-sulfonormalcapronsaure Calcium krystallisirt also mit eineinhalb Molekülen Krystallwasser; hiervon verliert das Salz bei 140° ein Mol., der Rest entweicht bei 160°. Oberhalb 160° konnten nennenswerthe Verluste nicht constatirt werden.

Bestimmung der Löslichkeit: 100 g Wasser von $22^1/_2$° lösen 14.17 g wasserfreies Salz; es benöthigt also ein Theil des Salzes zu seiner Lösung 7.1 Theile Wasser von $22^1/_2$°.

Dieses Salz zeigt schwach alkalische Reaction.

α-Sulfonormalcapronsaures Strontium, $C_6H_{10}SO_5 . Sr + {}^1/_2 H_2O$, wurde aus der freien Sulfosäure und $Sr(OH)_2$ gerade so dargestellt, wie das Calciumsalz, aber mit dem Unterschiede, dass das fertige Salz aus seiner concentrirten wässrigen Lösung mit Alkohol ausgefällt wurde. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es an der Luft oder im Vacuum verdampft, in dünnen, wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehörigen, radial gruppirten Blättern, welche Doppelbrechung zeigen. Diese Krystalle sind dem Aeusseren nach dem Cholesterin sehr ähnlich.

In wasserfreiem Zustande zeigt das α-sulfonormalcapronsaure Strontium keine auffallende Hygroskopicität. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich, und kann bis 200° ohne Zersetzung erhitzt werden. Reaction: schwach alkalisch.

Das getrocknete wasserfreie Salz gab:

	gefunden I	gefunden II	mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5 . Sr$
Sr:	31.47 pCt.,	31.09 pCt.;	31.28 pCt.;	31.13 pCt.
S:	11.65 »	11.60 »	11.63 »	11.38 »

Krystallwasserbestimmungen:

	bei 130°	mittel;	bei 200°	mittel.
I:	1.06 pCt.	1.12 pCt.;	2.36 pCt.	2.61 pCt.
II:	1.17 »		2.85 »	

berechnet für

$C_6H_{10}SO_5 . Sr + {}^1/_4 H_2O$:	$C_6H_{10}SO_5 . Sr + {}^1/_2 H_2O$:
1.57 pCt.	3.10 pCt.

Das α-sulfonormalcapronsaure Strontium krystallisirt also mit ½ Mol. Krystallwasser, hiervon wird die Hälfte, das ist ¼ Mol. bei 130°, der Rest beim Erhitzen bis 200° abgegeben.

Löslichkeitsbestimmung:

100 g Wasser von 22° lösen $\left.\begin{matrix}13.65\\13.70\end{matrix}\right\}$ 13.18 g Salz, mithin ist ein Theil des Salzes im Mittel in 7.6 Theilen Wasser von 22° löslich.

α-sulfonormalcapronsaures Baryum:

$C_6H_{10}SO_5.Ba + 1\frac{1}{4}H_2O$ und $C_6H_{10}SO_5.Ba + H_2O$.

Dieses Salz wurde ähnlich dem Strontiumsalz dargestellt. Es ist nicht hygroskopisch und kann aus der wässrigen Lösung mit Alkohol abgeschieden werden; reagirt neutral und kann, ohne sich zu zersetzen, bis 200° erhitzt werden. In Wasser ist es bedeutend weniger löslich, als das Calcium- und Strontium-Salz. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in dünnen, radial gruppirten Nadeln. Die bisherigen Versuche ergaben Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt. Aus einer verdünnten Lösung gewonnene Krystalle zeigten nämlich einen Krystallwassergehalt von 1¼ Mol. Dieses Salz verliert den gesammten Krystallwassergehalt bei 130—135°. Hingegen enthalten die aus einer heiss gesättigten Lösung beim langsamen Abkühlen erhaltenen Krystalle, welche den ersteren dem Aussehen nach vollständig gleich sind, nur ein Molekül Krystallwasser.

Dieses Salz giebt indess sein Krystallwasser schwerer ab, indem bei 140° nur ¼ Mol. Wasser, der Rest erst bei 180° entweicht.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab:

	gefunden I	gefunden II	mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5.Ba$
Ba:	41.26 pCt.,	41.65 pCt.;	41.45 pCt.;	41.38 pCt.
S:	9.58 »	9.35 »	9.47 »	9.66 »

Krystallwasserbestimmungen:

a) aus der verdünnten wässrigen Lösung gewonnene Krystalle:

	gefunden bei 140°	mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5.Ba + 1\frac{1}{4}H_2O$
I:	6.91 pCt.	6.83 pCt.	6.37 pCt.
II:	6.66 »		

Dass diesem Salze in der That die Formel: $C_6H_{10}SO_5.Ba + 1\frac{1}{4}H_2O$ zukommt, zeigt auch noch die Baryum-Bestimmung; ich fand nämlich:

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}SO_5.Ba + 1\frac{1}{4}H_2O$.

Procente: Ba 38.75.

Gef. » » 39.18.

Ueber 140° konnte keine Gewichts-Abnahme mehr constatirt werden.

b) aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung erhaltene Krystalle ergaben:

bis 130° erhitzt	bis 200° erhitzt	berechnet für $C_6H_{10}SO_5 . Ba + H_2O$
H_2O = 1.36 pCt.	5.19 pCt.	5.16 pCt.

Dieses Salz verliert also, der Analyse nach zu urtheilen, bei 130° ungefähr ¼ Mol. seines Krystallwassers. Aus Mangel an Material konnte leider eine zweite Bestimmung nicht unternommen werden.

Löslichkeit: 100 g Wasser von 21° lösen $\left.\begin{matrix}2.01\\2.19\end{matrix}\right\}$ 2.10 g wasserfreies Baryumsalz; es löst sich also ein Theil des Salzes in 47.6 Theilen Wasser von 21°.

α-sulfonormalcapronsaures Zink, $C_6H_{10}SO_5 . Zn + H_2O$, wurde aus der freien Säure durch Erwärmen mit $Zn(OH)_2$ dargestellt. Die derart erhaltene Lösung wurde vom überschüssigen $Zn(OH)_2$ abfiltrirt, und in Vacuum langsam verdampft. Auf diese Weise erhielt ich ein syrupförmiges Salz, welches im Vacuum oder im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer weissen, ein Molekül Krystallwasser enthaltenden, äusserst hygroskopischen Masse erstarrt.

Bei der näheren Untersuchung dieser Masse konnte indessen keine Krystallform wahrgenommen werden. Das Salz zeigt schwach alkalische Reaction, ist in Wasser sehr leicht löslich, und kann aus der wässrigen Lösung durch Alkohol nicht abgeschieden werden; beim Verdunsten an der Luft erhält man ebenfalls ein syrupförmiges Salz.

Das trockene, wasserfreie Salz ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}SO_5 . Zn$.

Procente: Zn 25.09, S 12.35.

Gef. » » 25.86, » 12.78.

Nach dieser Analyse enthält das Salz geringe Verunreinigungen, wahrscheinlich infolgedessen, dass zu seiner Darstellung $Zn(OH)_2$ verwendet wurde, welches schwer rein erhalten werden kann.

Krystallwasserbestimmungen in der vacuumtrockenen Substanz:

bis 130° erhitzt	mittel	bis 200° erhitzt	mittel
I: 4.33 pCt.	4.50 pCt.	6.57 pCt.	6.42 pCt.
II: 4.68 »		6.26 »	

berechnet für

$C_6H_{10}SO_5 . Zn + {}^3/_4 H_2O$:	$C_6H_{10}SO_5 . Zn + H_2O$:
4.90 pCt.	6.49 pCt.

Das Salz enthält also ein Molekül Krystallwasser; hiervon wird bei 130° ¾ Mol. Wasser abgegeben, der Rest erst beim

Erhitzen bis 200°. Löslichkeit: 100 g Wasser von 24° lösen: 43.38, 43.40 } 43.39 g wasserfreies Salz; es löst sich also ein Theil des Salzes in 2.3 Theilen Wasser von 24°. Die Lösung geht mit grosser Wärmeentwickelung vor sich.

α-sulfonormalcapronsaures Cadmium, $C_6H_{10}SO_5.Cd+H_2O$, wurde ebenfalls durch Auflösen von $Cd(OH)_2$ in der warmen Lösung der Sulfosäure dargestellt. Es reagirt neutral; durch Verdunstung an der Luft oder im Vacuum, sowie im Exsiccator über H_2SO_4 erhalten, bildet es einen Syrup, welcher über Schwefelsäure nach langem Stehen zu einer hygroskopischen festen weissen Masse erstarrt. Diese Masse schliesst ein Molekül Krystallwasser ein, ist in Wasser besonders leicht löslich, lässt sich aus der wässrigen Lösung durch Alkohol nicht abscheiden und erleidet über 140° erhitzt eine Zersetzung.

Das getrocknete wasserfreie Salz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

	gefunden I	gefunden II	mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5.Cd$
Cd:	36.65 pCt.,	36.04 pCt.;	36.35 pCt.;	36 60 pCt.
C:	10.76 »	—	10.76 »	10.45 »

Krystallwasserbestimmungen in der vacuumtrockenen Substanz:

	bis 140° erhitzt	mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5.Cd+H_2O$
I:	4.76 pCt.	4.98 pCt.	5.55 pCt.
II:	5.20 »		

Dieses Salz krystallisirt also mit einem Molekül Krystallwasser, welches bei 140° vollständig abgegeben wird.

Löslichkeit: 100 g Wasser von 20° lösen 84.53 g wasserfreies Salz; es löst sich somit ein Theil des wasserfreien Salzes in 1.2 Theilen Wasser von 20°. Die Lösung geht mit grosser Wärmeentwickelung vor sich.

Neutrales α-sulfonormalcapronsaures Silber, $C_6H_{10}SO_5.Ag_2$, wurde durch Erwärmen der wässrigen Lösung der Säure mit Ag_2O und Verdampfen im Vacuum dargestellt. Es zeigt schwach alkalische Reaction, löst sich in Wasser ziemlich schwer, krystallisirt im Vacuum in mikroskopischen, gegen Licht sehr empfindlichen Warzen, ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich schon bei Temperaturen, die über 100° liegen.

Die Constitution der vorliegenden Säure ergiebt sich aus dem Umstand, dass sie aus α-Bromnormalcapronsäure dargestellt wurde.

295. Oscar Piloty und Alfred Stock: Ueber eine quantitative Trennung des Arsens vom Antimon.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Piloty.)

Die quantitative Trennung des Arsens, Antimons und Zinns ist, sobald es sich um die Bestimmung eines jeden einzelnen der drei Elemente handelt, eine Aufgabe, die nach den bisher bekannten Methoden zu den schwierigsten der Mineralanalyse gehört.

Wir werden nun im Folgenden eine von uns ausgearbeitete Scheidung des Arsens vom Antimon beschreiben, die uns geeignet erscheint, dieses Problem zu einer in verhältnissmässig kurzer Zeit bequem und genau auszuführenden Arbeit zu gestalten.

Das Verfahren haben wir vorläufig erst für die Trennung des Arsens vom Antimon, und zwar mit völlig befriedigendem Erfolge, quantitativ durchgeführt. Die Trennung vom Zinn und den anderen Metallen scheint auf dem unten beschriebenen Wege ebenfalls möglich, doch haben wir dieselbe bisher nur qualitativ probirt.

Die Beobachtung, auf der unsere Methode beruht, ist die Flüchtigkeit des Arsens aus stark salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist dieselbe vielleicht geeignet, ein Licht zu werfen auf die Ursachen mancher der vielen Widersprüche, die wir in der die Fällung des Arsens als Sulfid behandelnden Litteratur finden. Aus diesem Grunde glaubten wir, unsere Versuche, trotz ihrer Unvollständigkeit, schon jetzt mittheilen zu sollen.

Erwärmt man Arsentrisulfid mit sehr starker Salzsäure bis zum lebhaften Entweichen des Chlorwasserstoffes, so verflüchtigt sich mit diesem der grösste Theil des Arsens mit ziemlicher Leichtigkeit, und das gelbe Schwefelarsen verschwindet allmählich fast ganz. Ja, unsere Versuche ergaben, dass aus einer Lösung von Arsen, mag dasselbe als Trioxyd oder Pentoxyd vorliegen, überhaupt kein Sulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, wenn man dieselbe unter gleichzeitigem Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff zum Kochen erhitzt. Das Arsen destillirt unter diesen Umständen vielmehr, wahrscheinlich als Trichlorid, in kurzer Zeit vollständig aus der Lösung ab.

Es ist nach dem Angegebenen leicht ersichtlich, dass die Fällungen des Arsens als Tri- oder Penta-Sulfid nur dann genau sein können, wenn die das Metall enthaltenden Lösungen nur schwach sauer sind oder bei Gegenwart von viel Salzsäure nicht erwärmt werden.

Wir möchten diesen Umstand um so mehr betonen, als seiner, soviel wir finden konnten, weder in der Zeitschriftenlitteratur, noch in

den grösseren Lehrbüchern der analytischen Chemie Erwähnung gethan wird. Im Gegentheil finden wir dort die Angabe, dass Arsensulfid auch von kochender concentrirter Salzsäure kaum angegriffen wird. — Es ist oft bestimmt nachgewiesen worden, dass das aus salzsaurer Lösung in der Wärme gefällte Arsenpentasulfid reichliche Mengen Trisulfid (z. B. von J. Thiele, s. Annalen der Chemie **265**, 65 und Brauner und Tomiczek, Wiener Monatshefte **1887**, 607) enthält, und es steht das in directem Widerspruch mit den Angaben von Bunsen über die Fällung des Pentasulfids. Unsere Beobachtung scheint uns diesen Widerspruch völlig aufzuklären.

Die partielle Reduction der Arsensäure in concentrirter Salzsäure beim Erwärmen ist schon früher bemerkt worden. Das ergiebt sich zum Beispiel aus der häufiger wiederkehrenden Angabe, dass beim Kochen einer stark chlorwasserstoffhaltigen Arsenpentoxydlösung sich eine geringe Menge Arsen — also wahrscheinlich als Trichlorid — verflüchtigt.

In neuerer Zeit hat Neher[1]) über diese Beobachtung berichtet. Er theilt auch mit, dass sich beim Fällen einer solchen siedenden Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Umständen eine Wolke von Arsentrisulfid über der Flüssigkeit bilde. Jedoch auch ihm ist das beschriebene Verhalten concentrirt salzsaurer Arsenlösungen bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff und die Zersetzbarkeit des bereits gefällten Trisulfids entgangen.

Gleich an dieser Stelle möchten wir bemerken, dass die Fällung des Arsens in warmer, schwach salzsaurer Lösung als Pentasulfid, wie sie zuerst von Bunsen[2]) angewendet wurde, stets vortreffliche Resultate ergiebt. Die Eigenschaften des Arsenpentasulfids sind zudem so ausgezeichnete, dass uns die Wägung des Arsens in dieser Form vor allen anderen Methoden den Vorzug zu verdienen scheint.

Weil andere Metalle bei andauerndem Vorhandensein überschüssigen Chlorwasserstoffs in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff überhaupt nicht beeinflusst werden, so lag es von vornherein nahe, das geschilderte Verhalten des Arsens zu seiner quantitativen Scheidung von sämmtlichen anderen Metallen zu verwenden.

Wir wandten uns, wie schon bemerkt, zunächst der Trennung vom Antimon zu und erhielten dabei genaue Resultate, indem wir folgendermaassen verfuhren:

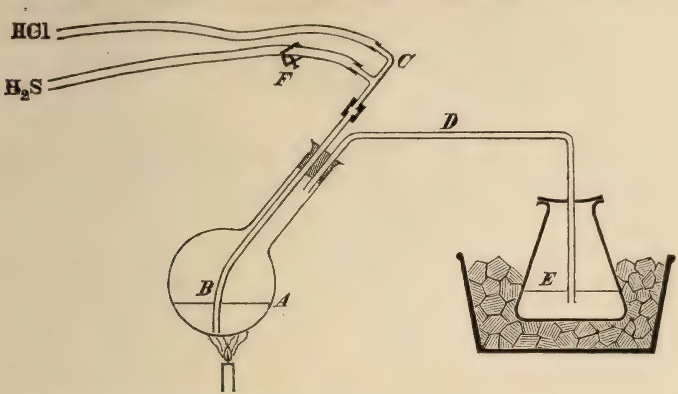
In den etwa 300 ccm fassenden Rundkolben *A* wird das Gemenge von arsensaurem und Antimon-Salz hineingewogen und in 100 ccm

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie **32**, 45.

[2]) Ann. d. Chemie **192**, 305.

concentrirter Salzsäure gelöst. Der Kolben *A* ist durch einen gut passenden Kork verschlossen, der, wie die Figur zeigt, in zwei



Bohrungen das Gaszuleitungsrohr *B* und das Destillationsrohr *D* trägt. *B* ist durch ein kurzes Schlauchstückchen mit dem entsprechend gebogenen T-Stück *C* verbunden, dessen beide andere Ansätze mit Apparaten zur Erzeugung von gasförmigem Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff durch Schläuche in Verbindung stehen. Der zum Kipp'schen Schwefelwasserstoffapparat führende Schlauch bleibt zunächst noch durch die Klemmschraube *F* abgesperrt.

Als Vorlage dient ein weithalsiger Erlenmeyer'scher Kolben *E* von 600 ccm Inhalt, der mit 250 ccm schwach salzsaurem Wasser beschickt ist und in welchen das Destillationsrohr *D* durch ein durchbohrtes Uhrglas bis 1 cm unter die Flüssigkeitsoberfläche eintaucht. Durch Eis wird einer Erwärmung der Vorlage vorgebeugt.

Man erhitzt nunmehr den Kolbeninhalt zum Kochen, leitet einen lebhaften Strom Salzsäuregas hindurch und beginnt, nachdem alle Theile des Destillationsapparates die Temperatur des Dampfes angenommen haben, mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Regulirt man dessen Strom so, dass in der Secunde nicht mehr als zwei kleine Blasen hindurchgehen, so trübt sich alsbald der Kolbeninhalt in Folge von Oxydation des Schwefelwasserstoffes milchig-weiss, ohne dass auch nur eine Spur von Sulfiden zu bemerken wäre. Man destillirt nun rasch bis auf einige Cubikcentimeter ab, was etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde erfordert. Die milchige Trübung verschwindet im Laufe der Destillation gewöhnlich ganz, indem sich ein grosser Theil des Schwefels mit den Dämpfen verflüchtigt und in der Vorlage wieder ausfällt, ein anderer Theil im Kolben als ölige Tropfen zurückbleibt. In der Vorlage ist schliesslich alles Arsen als flockiges Sulfid gefällt. Man unterbricht den Schwefelwasserstoffstrom am besten kurze Zeit, bevor die Destillation beendet ist, durch Schliessen der Klemmschraube *F*

und destillirt noch einige Cubikcentimeter zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes aus dem Destillationsgefäss über. Alsdann entfernt man die Flamme und löst sofort die Verbindung von *B* mit *C*, um ein Zurücksteigen des Vorlageinhaltes zu verhüten.

Nach dem Erkalten des Kolbens zieht man Rohr *D* aus dem Kork heraus.

Das Arsensulfid wird dann auf eine Porzellanfilterplatte mit Papier filtrirt und zugleich mit dem an Rohr *D* und den Wänden der Vorlage haftenden Sulfidrest mit möglichst wenig verdünnter Kalilauge in einen Rundkolben von $^1/_2$ L Inhalt hineingelöst. Die alkalische Flüssigkeit wird zur Oxydation des Arsens mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, mit Salzsäure in geringem Ueberschuss angesäuert und im schiefgestellten Kolben unter Zugabe einiger Siedesteinchen stark gekocht, bis alles freie Brom mit den Wasserdämpfen entwichen ist.

Die klare salzsaure Lösung wird in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 500 ccm Inhalt gespült und über kleiner Flamme drei Stunden lang auf 70° erhalten (Thermometer in der Flüssigkeit), indem man gleichzeitig einen lebhaften Strom Schwefelwasserstoff hindurchleitet. Das Einleiten von letzterem wird auch während des Erkaltens fortgesetzt, und die mit dem Gase gesättigte Flüssigkeit zwölf Stunden stehen gelassen.

Der körnige Niederschlag von Arsenpentasulfid wird in einen getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel filtrirt, mit Wasser, absolutem Alkohol, reinem Schwefelkohlenstoff, Alkohol, wasserfreiem Aether in dieser Reihenfolge gewaschen und bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die in dem Kolben A befindliche Lösung des Antimons wird in ein Becherglas filtrirt und das Metall in der Kälte durch kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt, wie das Arsenpentasulfid auf einem getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel gesammelt, ausgewaschen und, bei 105° getrocknet, zur Wägung gebracht.

Die Zahlen, welche wir nach dieser Methode erhielten, sind genau.

Wir verwendeten zu unseren Versuchen Brechweinstein und Monokaliumarseniat. Der Gehalt des ersteren an Antimon wurde in drei Bestimmungen als Antimontrisulfid im Mittel zu 37.80 pCt. gefunden. Es ergaben

I.	0.2819 g $KSbOC_4H_4O_6$, $^1/_2$ aq	0.1490 g Sb_2S_3	= 37.76 pCt. Sb
II.	0.3186 »	0.1688 »	37.84 »
III.	0.4820 »	0.2550 »	37.79 »

Der Arsengehalt des Kaliumarseniates ergab sich aus drei Bestimmungen als Arsenpentasulfid im Mittel zu 41.03 pCt. Wir erhielten aus

I.	0.1596 g KH_2AsO_4	0.1354 g As_2S_5	= 41.05 pCt. As
II.	0.1638 »	0.1387 »	40.97 »
III.	0.1574 »	0.1336 »	41.07 »

Drei nach dem obigen Verfahren bewerkstelligte Trennungen führten zu den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen:

	I.	II.	III.	Durch die Vorbestimmungen ermittelter Procentgehalt
Angewandtes KH_2AsO_4	0.1355 g	0.1285 g	0.1766 g	
Gef. As_2S_5	0.1148 »	0.1093 »	0.1503 »	
pCt. As	41.00 »	41.16 »	41.18 »	41.03
Angewandtes $KSbOC_4H_4O_6$, $^1/_2$ aq	0.2790 »	0.4704 »	0.1760 »	
Gef. Sb_2S_3	0.1472 »	0.2493 »	0.0932 »	
pCt. Sb	37.71 »	37.85 »	37.82 »	37.80

Die Trennung lässt sich, wenn man von der Zeit absieht, welche das gefällte Arsenpentasulfid ruhig stehen muss, einschliesslich aller Wägungen in neun bis zehn Stunden mit voller Bequemlichkeit ausführen.

Leider eignet sich nach unseren bisherigen Erfahrungen der ursprünglich gefällte Arsensulfidniederschlag nicht zur directen Wägung. Wir fanden trotz anhaltenden Auswaschens mit Schwefelkohlenstoff stets mehrere Procent zuviel Arsen. Ob dies daran liegt, dass der überschüssige Schwefel nur mechanisch beigemengt ist, sich jedoch aus dem schleimigen Trisulfid mit Schwefelkohlenstoff nicht ausziehen lässt, oder ob er chemisch an das Arsen gebunden ist, können wir heute noch nicht entscheiden.

Wir sind jedoch mit Versuchen beschäftigt, welche dahin zielen, die doppelte Fällung des Arsens zu umgehen. Immerhin bietet die Umwandlung des primär gefällten Sulfides in Arsenpentasulfid den Vortheil, dass man es dann mit einem schnell filtrirenden, leicht auswaschbaren Niederschlage zu thun hat.

Wenn wir die Brauchbarkeit der soeben beschriebenen mit den bisher bekannten Methoden vergleichen, so kommt zunächst die Destillation des Arsens mit Eisenoxydulsalz in Betracht, sei es in der ur-

sprünglichen, von Emil Fischer[1]) gegebenen Form, sei es mit der Modification, welche von Hufschmidt[2]), Classen und Ludwig[3]) eingeführt wurde.

Handelt es sich bei der Analyse nur um die Bestimmung des Arsens, so dürfte die Destillation mit Eisenchlorür vor der unserigen den Vorzug deshalb verdienen, weil sie die titrimetrische Bestimmung des Arsens im Destillat erlaubt. Bei der Classen'schen Modification gestaltet sich freilich die hierfür nothwendige Neutralisation wegen der ungeheuren Menge von Salzsäure zu einem sehr lästigen Process, so dass man wohl bei ihrer Anwendung in den meisten Fällen darauf verzichten wird, den Arsengehalt titrimetrisch zu ermitteln.

In die Augen fallend dagegen ist der Vortheil unserer Methode, sobald die dem Arsen eventuell beigemengten anderen Metalle quantitativ bestimmt werden sollen.

Während man dort das Arsen vor der Destillation mit der gesamten Schwefelwasserstoffgruppe von den übrigen noch vorhandenen Metallen trennen muss, oder auf die Bestimmung der Elemente der Schwefelammoniumgruppe in derselben Portion wegen der grossen Menge von Eisensalz zu verzichten gezwungen ist, während ferner dort dieses Eisen eine recht unbequeme und schwierig zu entfernende Verunreinigung der aus dem Destillationsrückstand gefällten Sulfide darstellt, kann man hier das Arsen aus einem beliebigen Gemenge abdestilliren, ohne durch Hinzufügung eines störenden Bestandtheiles die gewöhnliche Trennung der übrigen Metalle im Geringsten nachtheilig zu beeinflussen. Ja, bei der alleinigen Behandlung der Gruppe Arsen, Antimon, Zinn liegen die beiden letzten Elemente in einer für die ebenso bequeme wie genaue elektrolytische Trennung[4]) direct verwendbaren Form vor. Man hat nur nöthig, die Flüssigkeit nach der Neutralisation einzudampfen und den Rückstand mit Schwefelkaliumlösung aufzunehmen.

Friedheim und Michaelis suchten die Schwierigkeit, welche bei der Fischer'schen Methode durch die grosse Menge Eisenoxydulsalz entsteht, dadurch zu beseitigen, dass sie an Stelle des letzteren Methylalkohol als Reductionsmittel einführten[5]). Durch die Verwendung desselben wird der Hauptvortheil der Classen-Hufschmidt'schen Modification, nämlich die Möglichkeit, durch einmalige Destillation das Arsen zu entfernen, aufgegeben; denn nach den Angaben von Friedheim und Michaelis muss die Destillation nach ihrem Verfahren vier-

---

[1]) Ann. d. Chem. 208. 186.

[2]) Diese Berichte 17, 2245.

[3]) ibid. 18, 1112

[4]) Vergl. Classen, diese Berichte 27, 2077.

[5]) Diese Berichte 28, 1414.

mal wiederholt werden, um alles Arsen abzutreiben. Ferner macht die Einführung des Methylalkohols die Bestimmung des Arsens mittels Schwefelwasserstoff unmöglich und involvirt die Fällung als arsensaure Ammoniak-Magnesia. Nach den eingehenden Studien der Herren Friedheim und Michaelis über letztere Fällungsmethode[1]) scheint die Bestimmung zwar ziemlich genau zu sein; immerhin erfordert sie nach ihren eigenen Angaben einen Zeitaufwand von zwei bis drei Tagen.

Wir zogen es deshalb vor, die alte Bunsen'sche Bestimmung des Arsens als Pentasulfid anzuwenden und erhielten bei allen nach dieser Methode ausgeführten Arsenbestimmungen zufriedenstellende Resultate.

Wir glauben nach dem oben Geschilderten aussprechen zu dürfen, dass unser Verfahren zur Trennung des Arsens vom Antimon auch vor der Abänderung, welche Friedheim und Michaelis an dem Fischer'schen anbrachten, wegen der schnelleren Ausführbarkeit bei völlig befriedigender Genauigkeit den Vorzug verdient.

Von gebräuchlichen gewichtsanalytischen Methoden zur Trennung des Arsens von Antimon ist sonst nur noch die Bunsen'sche[2]) zu berücksichtigen. Sie beruht, wie bekannt, auf der Fällung der Pentasulfide bei verschiedenen Temperaturen. Wer die Bestimmung ausgeführt hat, weiss, dass sie zeitraubend ist und eine sehr subtile Handhabung erfordert, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen. Da unser Verfahren weder langwierig, noch schwierig in der Ausführung ist, so glauben wir, verleihen allein diese beiden Momente demselben einen erheblichen Vorzug vor dem älteren Bunsen'schen.

Wir haben praktisch bisher nur die Trennung des Arsens vom Antimon durchgeführt. Wir werden nächstens über die Trennung des Arsens vom Zinn und den anderen Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe berichten und hoffen, durch die Ermittelung der Grenzbedingungen, an welche das geschilderte Verhalten der Arsensäure gegen Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung gebunden ist, das Misstrauen, welches bei vielen Chemikern der Bestimmung des Arsens als Pentasulfid entgegensteht, endgiltig beseitigen zu können.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie **34**, 505 ff.

[2]) Ann. d. Chem. **192**, 317.

296. Oskar Piloty und Otto Ruff: Ueber die Reduction des tertiären Nitroisobutylglycerins und das Oxim des Dioxyacetons.

[Aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns[1]) Nitrosobenzol erhalten durch Einführung des Benzolsulfonsäurerestes in Phenylhydroxylamin und nachherige Abspaltung desselben mittels Alkali. Die analoge Reaction mit dem Benzylhydroxylamin durchgeführt, lieferte nicht Nitrosobenzyl oder Bisnitrosylbenzyl, wie erwartet wurde, sondern Benzaldoxim.

Aus diesen Thatsachen wurde der Schluss gezogen, dass auf diesem Wege Nitrosoverbindungen nur aus solchen Hydroxylaminderivaten gewonnen werden können, welche den Stickstoff an ein tertiäres Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten.

Wir beabsichtigten, diese Reaction in der Fettreihe zu verfolgen. Hydroxylaminderivate mit Bindung zwischen Stickstoff und tertiärem Kohlenstoffatom aus der Fettreihe sind bis jetzt nicht bekannt gewesen. Unsere Versuche, auf dem von Beckmann[2]), Berend und Leuchs[3]), Kjellin[4]) und anderen verfolgten Wege solche Hydroxylaminderivate darzustellen, führten wir mit tertiärem Butyljodid und -Chlorid, sowie mit Triphenylmethanbromid durch; sie scheiterten aber an der Unmöglichkeit, jene Halogenverbindungen mit dem β-Benzaldoxim in Reaction zu bringen. Das freie Hydroxylamin wirkte unter den verschiedensten Bedingungen auf die genannten Halogenverbindungen entweder gar nicht oder nur verseifend ein, indem die Carbinole oder in alkoholischer Lösung der Aethyläther des Triphenylmethancarbinols entstanden, neben einem basischen Hydroxylaminsalz[5]). So blieb uns nur die Möglichkeit, durch Reduction tertiärer Nitroverbindungen zu den gewünschten Hydroxylaminderivaten zu gelangen, und dieser Weg erwies sich auch als erfolgreich.

Die für unsere Zwecke am nächsten liegende Verbindung, das tertiäre Nitrobutan, ist so schwer zugänglich, dass wir es vorzogen, von dem relativ leicht erhältlichen, von L. Henry[6]) entdeckten Nitro-

---

[1]) Piloty, diese Berichte 29, 1559.

[2]) Beckmann, diese Berichte 22, 429 u. 1581.

[3]) Berend u. Leuchs, Ann. d. Chem. 257.

[4]) Kjellin, diese Berichte 26, 2377.

[5]) Dieses Salz hat die Zusammensetzung $(NH_2OH)_3 . HJ$, schmilzt bei 103—104° und krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden Blättchen mit abgestumpften Kanten.

[6]) L. Henry, Comptes rendus 121, 210.

isobutylglycerin auszugehen. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Nitromethan erhält man dasselbe nach der Vorschrift des Herrn Henry mit grösster Leichtigkeit. Die Reduction dieses Nitrokörpers mit sauren Reductionsmitteln führte zu dem Amin $(CH_2.OH)_3C.NH_2$; bei Anwendung von Natriumamalgam in neutraler Lösung dagegen liess sich die Reduction bei dem gesuchten Hydroxylamin $(CH_2.OH)_3C.NH(OH)$ aufhalten, wie dieses auch Wohl[1]), Bamberger[2]), H. Wislicenus[3]) u. A. unter ähnlichen Umständen gelungen ist.

Die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf diesen Körper lieferte kein einheitliches fassbares Product, so dass wir vorläufig darauf verzichteten, auf diesem Wege zu einer aliphatischen Nitrosoverbindung zu kommen.

Mit salpetriger Säure wurde wohl ein Nitrosohydroxylamin erhalten, jedoch konnte bei der Zersetzung dieses Körpers das Auftreten einer Nitrosoverbindung nicht beobachtet werden. Auch andere Oxydationsmittel führten nicht zum Ziel.

Wir haben deshalb den anfänglichen Zweck unserer Untersuchung aufgeschoben, zumal die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf das Hydroxylaminderivat derselben eine neue und überraschende Wendung gab.

Bei dieser Oxydation wird eine Methylolgruppe abgespalten und es entsteht das Oxim des Dioxyacetons: $(CH_2.OH)_2C:NOH$.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(CH_2.OH)_3C.NH(OH) + 2O = (CH_2.OH)_2C:N.OH + H.COOH + H_2O.$$

Dass die Substanz in der That diese Constitution besitzt, bewies eine andere von uns ausgeführte Synthese derselben aus der sogen. Glycerose, welche Fischer und Tafel durch Oxydation von Bleiglycerat mit Brom erhalten haben[4]).

Der Vorgang, wie ihn obige Gleichung ausdrückt, ist um so eigenthümlicher, als man bei Kohlenwasserstoffverbindungen, die an tertiären Kohlenstoffatomen substituirt sind, häufig beobachtet hat, dass der Substituent mit Vorliebe entweder gemeinschaftlich mit dem Wasserstoff eines benachbarten Kohlenstoffatoms unter Bildung einer ungesättigten Verbindung austritt, oder durch Hydroxyl ersetzt wird (z. B. tertiäres Butyljodid). Nach diesen Erfahrungen hätte man auch in unserem Falle weit eher erwarten dürfen, dass sich die Stickstoffgruppe von ihrer früheren Bindungsstelle loslösen, als dass die Abspaltung einer Methylolgruppe erfolgen würde.

---

[1]) Wohl, diese Berichte 27, 1432, 1815.

[2]) Bamberger, diese Berichte **27**, 1347, 1548; **28**, 245.

[3]) H. Wislicenus, diese Berichte **28**, 1323.

[4]) Emil Fischer und Tafel, diese Berichte **21**, 2636.

Wenn man von dem Osazon der Glycerose absieht, welches das Molekül des Dioxyacetons nicht mehr unverändert, sondern ein Oxydationsproduct derselben enthält, so ist das Oxim das erste einfache Derivat der Glycerose, welches bisher krystallisirt erhalten wurde.

Experimenteller Theil.

Tertiäres Isobutylglyceryl-β-hydroxylamin.
(Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3.)
$(CH_2.OH)_3C.NH(OH)$.

10 g tertiäres Nitroisobutylglycerin und 45 g krystallisirtes Aluminiumsulfat wurden in 300 ccm Wasser gelöst und allmählich unter tüchtigem anhaltenden Umschütteln bei 0° so lange mit 2.5-procentigem Natriumamalgam versetzt, bis 360 g des letzteren verbraucht waren. Die Flüssigkeit, welche während der ganzen Operation kein freies Natronhydrat enthalten darf, wegen des gebildeten Hydroxylaminderivates zum Schluss aber stark alkalisch reagirt, wurde vom Quecksilber abgegossen, von dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd durch Filtration befreit, auf 1/4 des Volumens im Vacuum eingeengt und dann mit dem dreifachen Volum Aether versetzt.

Von dem Natriumsulfat wurde abfiltrirt und darauf die Flüssigkeit im Vacuum völlig zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde viermal mit je 60 ccm absolutem Alkohol in der Hitze ausgezogen, wobei neben etwas Aluminiumsulfat das gesuchte Reactionsproduct nebst einer geringen Menge des schwefelsauren Salzes desselben in Lösung geht. Die Auszüge trüben sich beim Erkalten durch Abscheidung des letzteren; sie werden deshalb sofort mit der zur Fällung der Schwefelsäure eben hinreichenden Menge Baryumhydroxyd versetzt. Von dem ausgeschiedenen Baryumsulfat und Aluminiumhydroxyd abfiltrirt und im Vacuum eingedampft, hinterlässt nun die Flüssigkeit einen farblosen Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure innerhalb 1—2 Tagen farblose derbe Krystalle abscheidet. Zur völligen Reinigung wurden dieselben mit wenig kaltem absoluten Alkohol gewaschen und waren dann nach dem Trocknen über Schwefelsäure sofort rein. Die Ausbeute an reinem Product betrug bis zu 70 pCt. der Theorie.

Man kann diese Reduction auch mit Zinkamalgam und Aluminiumsulfat ausführen, doch hat die Ausbeute bei diesem Verfahren 40 pCt. der Theorie niemals überstiegen und überdies erforderte die Reduction das mehr, als Fünffache der Zeit.

Das Hydroxylaminderivat ist in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol ziemlich leicht, in warmem absoluten Aethylalkohol, sowie Aceton ziemlich schwer, in Aether so gut wie unlöslich. Es wurde

aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und schiesst aus diesem Lösungsmittel in gut ausgebildeten spitzen Prismen mit schrägen Endflächen an, die vielfach zwillingsartig durchwachsen sind und öfters rhombischen Habitus zeigen. Der Schmelzpunkt der reinen, über Schwefelsäure getrockneten Substanz ist 140° (corr.).

Die Verbindung bräunt Curcuma, bläut rothes Lakmuspapier, wirkt im Gegensatz zum freien Hydroxylamin auch auf Phenolphtaleïn, und fällt ebenso wie Hydroxylamin aus den Lösungen der meisten Metallsalze die Hydroxyde.

Sie schmeckt schwach süsslich und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte sofort.

Krystallisirte Salze derselben mit Mineralsäuren konnten wir nicht erhalten, dagegen fanden wir ein charakteristisches Oxalat, welches weiter unten beschrieben werden soll.

Analyse: Ber. für $(CH_2 . OH)_3C . NH(OH)$.

	Procente:	C 35.04,	H 8.03,	N 10.22.
Gef.	»	» 34.94, 35.09,	» 7.84, 7.91,	» 10.05, 10.22.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Wasser ergab 133; berechnet 137.

Wie bemerkt, lieferte die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf dieses Hydroxylaminderivat keine fassbaren Producte. Nur sei erwähnt, dass bei der Wechselwirkung dieser beiden Substanzen in warmer alkoholischer Lösung eine intensiv grünblaue Färbung auftritt, die darauf hinzudeuten scheint, dass vorübergehend in geringer Menge eine Nitrosoverbindung gebildet wurde. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des Hydroxylaminderivates erst intensiv braun, später intensiv blau, welche Farbe sehr bald wieder verschwindet.

Charakteristisch ist das

Oxalat, $[CH_2.OH)_3C . NH(OH)]_2 . C_2O_4H_2$.

Bringt man die Base mit der berechneten Menge Oxalsäure in heisser alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich beim Erkalten ein Syrup ab, der beim Digeriren mit Alkohol auf dem Wasserbade rasch krystallinisch wurde und sich dann aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiren liess. Man erhält so das Oxalat in zarten, schillernden Blättchen, welche sehr regelmässig ausgebildete Rechtecke mit theilweise abgestumpften Kanten bilden.

Ueber Schwefelsäure getrocknet schmilzt das Salz gegen 141° unter lebhafter Zersetzung. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in Aethyl- und Methyl-Alkohol ziemlich schwer löslich.

Die Analyse ergab auf das neutrale Oxalat stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $[(CH_2.OH)_3.C.NH(OH)].C_2O_4H_2$.

	Procente: Oxalsäure	24.73.
Gef.	» »	25.13, 25.18.

Bei den Versuchen, das saure Salz durch Anwendung überschüssiger Säure darzustellen, erhielten wir gleichwohl das neutrale Salz.

Das Pikrat, $(CH_2.OH)_3C.NH(OH).C_6H_2(NO_2)_3.OH$ erhält man aus den berechneten Mengen des Alkylhydroxylamins und Pikrinsäure durch Eindampfen der alkoholischen Lösung zunächst als Syrup, der aber nach einiger Zeit krystallinisch wird. Durch Umkrystallisiren aus Essigester erhält man es dann in kurzen, häufig zu Rosetten vereinten Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, wenig in Aether und Benzol, leichter in Essigester und gar nicht in Ligroïn löslich sind. Schmp. 113—114° (corr.).

Analyse: Ber. für das Pikrat Procente: N 15.30.
Gef. » » 15.32.

Nitrosoverbindung $(CH_2.OH)_3C.N(NO).OH$.

1 g des β-Hydroxylaminderivates wurden in 7.3 ccm Normalsalzsäure gelöst und, gut gekühlt, mit 0.428 g Natriumnitrit, in 4 ccm Wasser gelöst, vermischt.

Nach dem Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb eine strahlig-krystallinische Masse, welche mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen wurde. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Vacuum eingeengt, und aus der concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten ziemlich derbe, regelmässig ausgebildete. rhombische Tafeln aus. Auf dem Wasserbade lässt sich die Lösung ohne eine theilweise Zersetzung nicht eindampfen.

Die Substanz schmilzt, über Schwefelsäure getrocknet, gegen 147° unter lebhafter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(CH_2.OH)_3C.N(NO).OH$.
Procente: C 28.91, H 6.03, N 16.86.
Gef. » » 28.79, » 6.05, » 16.54.

Die Substanz ist in Wasser sehr leicht, in Methyl- und warmem Aethyl-Alkohol ziemlich leicht, in Aceton sehr schwer und in Aether fast gar nicht löslich. Fehling'sche Lösung reducirt sie auch beim Kochen nicht. Ihre Lösung reagirt und schmeckt sauer und setzt aus Carbonaten Kohlensäure, aus Acetaten Essigsäure in Freiheit. Die Liebermann'sche Reaction zeigt der Körper nicht. Bemerkenswerth ist seine relativ grosse Beständigkeit in freiem Zustand.

Wir haben diese Nitrosoverbindung dargestellt, um auf demselben Wege, auf welchem Wohl[1]) und Bamberger[2]) vom Nitrosophenylhydroxylamin zum Nitrosobenzol gelangten, das Trimethylolnitrosomethan zu gewinnen. Leider ist es uns aber bis jetzt nicht gelungen, dieses Ziel zu erreichen.

---

[1]) Wohl, diese Berichte 27, 1432, 1815.

[2]) Bamberger, diese Berichte 27, 1350, 1548; 28, 245.

Wird die Substanz mit verdünnten Säuren gekocht, so zersetzt sie sich unter lebhafter Stickoxydentwickelung, indem zu gleicher Zeit neben Stickoxyd auch Ameisensäure und Formaldehyd überdestilliren. Der Rückstand, von Säure befreit, liefert einen sich allmählich dunkler färbenden und Fehling'sche Lösung reducirenden Syrup, aus dem krystallisirte Producte nicht erhalten werden konnten.

Das Bleisalz, $[(CH_2.OH)_3C.N(NO).O]_2.Pb$ erhält man durch Eindampfen äquivalenter Mengen der Nitrosoverbindung und Bleiacetat in wässriger Lösung zunächst als Syrup, welcher alsbald krystallinisch erstarrt. Aus wenig Wasser umkrystallisirt, bildet dasselbe rein weisse, wohl ausgebildete Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind. Dieselben zersetzen sich lebhaft gegen 195°.

Analyse: Ber. für $[(CH_2.OH)C.N(NO).O]_2.Pb.$

Procente: Pb 38.43.

Gef. » » 38.39.

Alle andern Salze mit Schwermetallen sind in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich.

W. Traube[1]) hat gefunden, dass für seine Isonitramincarbonsäuren die in der Stickstoffgruppe esterificirten Derivate charakteristisch sind. Wir stellten deshalb den Methylester $(CH_2.OH)_3C.N(NO).OCH_3$ her.

Zwei Gramm der Nitrosoverbindung wurden in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat neutralisirt und dann mit der ebenfalls berechneten Menge Silbernitrat und Jodmethyl versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Nach einiger Zeit wurde von dem Jodsilber abfiltrirt; in das Filtrat leitete man etwas Schwefelwasserstoff, um die geringen Mengen noch gelösten Silbers zu entfernen, dann filtrirte man wieder, dampfte im Vacuum ein und zog den Rückstand mit warmem absoluten Alkohol aus. Beim Eindampfen des Alkohols erscheint der Ester in Säulchen oder Stäbchen mit beiderseits aufgesetzten Pyramiden, die sich aus absolutem Alkohol leicht umkrystallisiren lassen. Ausbeute: 1.4 g.

Der Ester schmilzt bei 158—160° (corr.) und beginnt dann, sich langsam zu zersetzen. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, nicht schwierig in Alkohol, etwas auch in Aether.

Analyse: Ber. für $(CH.OH)_3C.N(NO).OCH_3$.

Procente: C 33.33, H 6.67, N 15.55.

Gef. » » 33.07, » 6.79, » 15.42.

Bei dem Versuche, das Nitrosohydroxylamin mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zum entsprechenden Hydrazinderivat zu reduciren, erhielten wir zwar einen in der Hitze stark reducirenden Syrup, krystallisirte Producte aber konnten wir dabei nicht bekommen.

[1]) Diese Berichte **29**, 2730.

Am interessantesten von allen Umsetzungen des Hydroxylaminderivats ist, wie schon erwähnt, diejenige mit Quecksilberoxyd.

Das Product dieser Reaction ist das

Oxim des Dioxyacetons. $(CH_2 . OH)_2 C : NOH$.

4 g Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3 wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und bei 50—60° unter beständigem Schütteln mit soviel aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd versetzt, bis bei erneutem Zusatz das letztere nicht mehr reducirt wurde. Dabei tritt ein intensiver Geruch nach Formaldehyd auf. Von dem Quecksilberoxyd wurde abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum verdampft. Es hinterblieb ein farbloser Syrup, welcher nach einigem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thon von der noch anhängenden Mutterlauge befreit und aus wenig Alkohol oder aus Essigester umkrystallisirt. Aus ersterem Lösungsmittel erscheint das Dioxyacetoxim in spitzen Pyramiden, die oft concentrisch zusammengelagert sind.

Die Ausbeute an reinem Product betrug 50—60 pCt. der Theorie.

Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Oxims liegt bei 84° (corr.), während es sich erst bei erheblich höherer Temperatur zersetzt.

In Wasser und Methylalkohol ist die Verbindung sehr leicht, in Aethylalkohol, warmem Essigester und Aceton ziemlich leicht, und in Aether sehr schwer löslich. Der Geschmack ist süsslich.

Analyse: Ber. für $(CH_2.OH)_2C:NOH$.

Procente:	C 34.29,	H 6.66,	N 13.33.
Gef. »	» 34.56, 34.59,	» 6.74, 6.75,	» 13.22.

Fehling'sche Lösung wird in der Kälte von dem Oxim nicht reducirt, sondern die Farbe der Flüssigkeit schlägt nur in Violett um; hingegen wird sie in der Wärme reducirt und wenn sie zuvor mit Säuren gekocht war.

Durch überschüssiges Phenylhydrazin wurde aus dem Oxim ein Osazon erhalten, das sich beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit als gelbbraunes Oel abschied und alsbald zu fein verfilzten, hellgelben Nädelchen erstarrte. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man das Osazon in schönen, gelben, prismatischen, stark glänzenden Blättchen, wie sie E. Fischer und Tafel[1]) beschrieben haben. Dieselben schmelzen bei raschem Erhitzen bei 131° und zersetzen sich zwischen 160—170°.

Demnach ist das Osazon identisch mit dem von Fischer und Tafel aus Glycerose erhaltenen.

---

[1]) E. Fischer und Tafel, diese Berichte 20, 3386.

Analyse: Ber. für $C_3H_4O(N_2HC_6H_5)_2$.

Procente: C 67.16, H 5.97, N 20.89.

Gef. » » 67.34, » 6.19, » 20.70.

Dioxyacetoxim aus Glycerose.

Zur Darstellung des Oxims aus der Glycerose ist es nicht nöthig, letztere zu isoliren.

Zu der alkoholisch-ätherischen Lösung derselben, welche bei Anwendung von 1000 g Bleiglycerat ein 58 g Traubenzucker entsprechendes Reductionsvermögen besitzt, giebt man eine alkoholische Hydroxylaminlösung, welche nach der Vorschrift von Wohl[1]) aus 72.5 g Hydroxylaminchlorhydrat dargestellt ist. Beim Zusammengiessen der gekühlten Hydroxylamin- und Glycerose-Lösungen trübt sich die Flüssigkeit unter schwacher Erwärmung milchig, und es scheidet sich etwas bleihaltige, weisse Substanz ab, von welcher man abfiltrirt. Das klare Filtrat wird im Vacuum zum dünnflüssigen Syrup eingedampft. Der letzte Rest von Flüssigkeit und etwas überschüssiges Hydroxylamin werden im Exsiccator über Schwefelsäure entfernt. So erhält man einen fast farblosen Syrup, der bitter-süss schmeckt und nach dem Eintragen einiger Kryställchen des auf dem andern Wege erhaltenen Oxims alsbald krystallisirt. Nach einigen Tagen wird der Krystallbrei auf Thon gestrichen. Erst wenn das Oxim auf dem Thon völlig getrocknet ist, kann es aus Essigester oder wenig Alkohol umkrystallisirt werden, andernfalls krystallisirt es nicht wieder aus. Aceton scheint nicht ohne Einwirkung auf das Oxim zu sein; denn beim Eindampfen färbt sich die Acetonlösung dunkel und scheidet kein Oxim mehr ab. Die Ausbeute ist eine relativ erhebliche. Aus 1000 g Bleiglycerat erhält man etwa 40 g Glycerosoxim. In Wirklichkeit ist die Ausbeute an Oxim noch etwas grösser; denn extrahirt man die Thonstücke, welche zum Aufsaugen des Syrups von den Oximkrystallen gedient hatten, mit absolutem Alkohol und dampft diese Lösung im Vacuum ein, so resultirt ein schwach gelber Syrup, der nach mehrwöchentlichem Stehen wiederum eine nicht unbeträchtliche Menge krystallisirten Oxims liefert. Aus dem schliesslich bleibenden Syrup kann durch sehr wenig alkoholhaltigen Aether eine weitere Quantität Oxim isolirt werden. Durch alle diese Extractionen konnte die Ausbeute auf ca. 45 g pro 1000 g Bleiglycerat gebracht werden.

Fischer und Tafel haben durch Anlagerung von Blausäure[2]) an die von ihnen aus Bleiglycerat gewonnene Glycerose und nachherige Verseifung des Nitrils eine so reichliche Menge Trioxyisobuttersäure gewonnen, dass sie daraus den Schluss zogen, wenn in dem von ihnen erhaltenen Syrup überhaupt Glycerinaldehyd enthalten

[1]) Diese Berichte 21, 2636.

[2]) E. Fischer und Tafel, diese Berichte 22, 106.

wäre, so könnte dies in nur untergeordneter Menge der Fall sein, und die Ausbeuten, welche wir an Oxim erhielten, bestätigen diese Annahme vollkommen.

Das aus der Glycerose erhaltene Oxim zeigt den Schmp. 84° corrig. (über Schwefelsäure getrocknet).

Analyse: Ber. für $(CH_2 . OH)_2C : NOH$.
Procente: N 13.33.
Gef. » » 13.20.

Das äussere Aussehen des aus Alkohol umkrystallisirten Productes lässt endlich keinen Zweifel darüber, dass der Körper identisch ist mit dem von uns zuvor beschriebenen Product. Aus Alkohol oder Essigester krystallisirt es in zu Drusen oder harten Krusten vereinten spitzen Pyramiden.

Das Oxim spaltet, wie es scheint, mit Mineralsäuren Hydroxylamin ab, was man leicht daran erkennen kann, dass die in der Kälte Fehling'sche Lösung nicht reducirende wässrige Oximlösung diese Reductionsfähigkeit nach kurzer Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure in gelinder Wärme erlangt. Das Dioxyaceton aus einer so behandelten Lösung zu isoliren, ist uns bis jetzt noch nicht gelungen.

Bei dem Versuch, das Oxim zu dem entsprechenden Amin zu reduciren, benutzten wir zunächst das Verfahren, welches Tafel [1]) zuerst bei der Reduction der Hydrazone anwandte und welches später Goldschmidt [2]) auf die Reduction der Oxime übertrug, nämlich Natriumamalgam und Eisessig.

Statt des erwarteten Amins erhielten wir indessen hauptsächlich Isopropylamin neben einer geringen Menge Syrup, aus welchem krystallisirte Producte zu gewinnen uns nicht gelang. — Unseres Wissens ist dies der erste Fall, bei welchem in der Zuckergruppe durch Natriumamalgam die Alkoholgruppen durch Wasserstoff ersetzt wurden.

3 g Oxim wurden in 30 g Alkohol gelöst und allmählich 50 g 3proc. Natriumamalgam eingetragen. Dabei wurde durch Eintröpfeln von 14 g Eisessig stets für schwach saure Reaction gesorgt. Die Flüssigkeit wurde dann mit der berechneten Menge Natronlauge alkalisch gemacht und im Vacuum eingedampft. Das alkoholische Destillat wurde mit Salzsäure zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein Chlorhydrat, das in Nadeln krystallisirte und hygroskopisch war. Das trockene Salz zeigte das Aussehen und den Schmelzpunkt des Isopropylaminchlorhydrats 153—155°. Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirte aus Alkohol in goldglänzenden Schüppchen. Die Ana-

[1]) J. Tafel, diese Berichte 19, 1924.

[2]) Goldschmidt, diese Berichte 19, 3232.

lyse bestätigte seine Identität mit dem platinchlorwasserstoffsauren Isopropylamin.

Analyse: Ber. für $[(CH_3)_2CH . NH_2 . HCl]_2 . PtCl_4$.

Procente: Pt 36.87,

Gef. » » 36.65, 36.81.

Bei Anwendung von Natriumamalgam und Aluminiumsulfat ist es uns jedoch gelungen, das zum Dioxyacetoxim gehörige Amin, $(CH_2.OH)_2CH.NH_2$, neben etwas Isopropylamin und Ammoniak, als Sulfat zu isoliren. Da dieses jedoch ausserordentlich hygroskopisch und kaum krystallisirt zu erhalten ist, führten wir es in das Chlorhydrat über, welches, weniger hygroskopisch, beim Stehen über Schwefelsäure nach kurzer Zeit in langen Nadeln krystallisirt. Die Krystalle lassen sich aus absolutem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisiren und erscheinen daraus wieder in büschel- bis sternförmigen, meist concentrisch vereinigten, spitzen, lanzettlichen Blättchen, die ziemlich hygroskopisch sind, und nach sorgfältigem Trocknen über Schwefelsäure bei 95—97° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(CH_2 . OH)_2CH . NH_2 . HCl$.

	Cl	N	C	H
Procente:	27.84,	10.84,	28.24,	7.85.
Gef. »	» 27.90,	» 10.82,	» 28.22,	» 8.16.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass man auf diesem Wege von den Oximen der Zuckergruppe überhaupt zu den entsprechenden Aminen gelangt und Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Aus dem Nitroisobutylglycerin von Henry haben wir das Aminoisobutylglycerin erhalten. Die chlor- und jodwasserstoffsauren Salze derselben zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Das jodwasserstoffsaure Salz z. B. krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben, sechsseitigen Tafeln, welche $^1/_2$ Molekül Krystallalkohol enthalten. Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz schmilzt bei 188—189° (uncorrig.).

Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 167.5° (uncorr.).

Die genaue Beschreibung dieser Amidoalkohole soll in einer späteren Mittheilung gegeben werden.

297. R. Nietzki und A. Schedler: Synthese von symmetrischem Tetramidobenzol mittels Dinitrodichlorbenzol.

(Eingegangen am 26. Juni.)

1. Dinitrodichlorbenzol, $C_6H_2(NO_2)^{1,3} . Cl_2^{4,6}$.

Während die Nitroderivate des Monochlorbenzols, mit Ausnahme der Metaverbindung, ihr Chlor mehr oder weniger leicht austauschen, gelang es bisher nicht, Derivate eines Dichlorbenzols mit zwei ersetzbaren Chloratomen darzustellen.

Versuche, welche Hr. Rüttgers in hiesigem Laboratorium mit dem vom *p*-Dichlorbenzol abgeleiteten Dinitroderivat: $\overset{1:4}{Cl_2}\overset{2:6}{(NO_2)_2}$ anstellte, zeigten, dass hier nur immer ein Chloratom ersetzt werden konnte.

Ein vom *m*-Dichlorbenzol abgeleitetes Dinitroderivat von der Stellung $\overset{1:3}{Cl_2}\overset{4:6}{(NO_2)_2}$ wurde bereits vor längerer Zeit von Körner[1]) dargestellt. Dieser Forscher giebt an, dass der Körper, den er wohl nur in kleinen Mengen in Händen hatte, mit Alkalilauge Dinitrochlorphenol liefere, mithin nur ein Chloratom austausche.

Wir haben neuerdings diese Substanz in grösseren Mengen dargestellt und verfahren dabei folgendermaassen. In ca. 12 Theile eines Gemisches von 1 Theil rauchender Salpetersäure (1.48) und 2 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure wurde, anfangs unter Kühlung, 1 Theil *m*-Dichlorbenzol eingetropft und schliesslich unter gutem Rühren gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab. Nach dem Krystallisiren aus Alkohol bildet der Körper hellgelbe flache Nadeln vom Schmp. 103°. (Uebereinstimmend mit Körner.)

Analyse: Ber. für $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$.

Procente:	C 30.39,	H 0.84,	N 11.82.
Gef.	»	» 30.42,	» 1.32,	» 12.29

In Uebereinstimmung mit Körner fanden wir, dass der Körper mit Leichtigkeit ein Chloratom austauscht, doch gelang es durch etwas energischere Einwirkungen auch das zweite Chlor zu entfernen.

2. Amidochlordinitrobenzol.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischem Ammoniak und erwärmt auf dem Wasserbade, so krystallisiren nach dem Erkalten orangegelbe Nadeln vom Schmp. 174° aus.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Chloratom gegen die Amidogruppe ausgetauscht war.

---

[1]) Jahresber. 1875, 323.

Analyse: Ber. für $C_6H_2Cl(NH_2)(NO_2)_2$.

	Procente:	C 33.10,	H 1.85,	N 19.31,	Cl 16.32.
Gef.	»	» 33.36,	» 2.38,	» 19.67,	» 15.84.

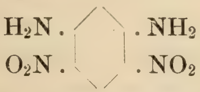
Durch Reduction mit Zinnchlorür geht der Körper in das ent-
rechende Triamidochlorbenzol über. Die Zusammensetzung des bei
)0° getrockneten Chlorhydrats entspricht der Formel:

$$C_6H_2Cl(NH_2)_3 . HCl.$$

Analyse:	Ber. Procente:	Cl 21.65,	N 36.60.
	Gef. » »	22.07,	» 37.07.

3. Dinitrodiamidobenzol.

Wird das Dinitrodichlorbenzol im geschlossenen Rohr ca. 3 Stunden ng mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt, so werden beide hloratome gegen Amidogruppen ausgetauscht, und man erhält ein ılorfreies Product. Der Körper, welcher selbstverständlich auch aus em Amidodinitrochlorbenzol entsteht, ist nichts anderes, als das von 'ietzki und Hagenbach[1]) durch Nitriren des Diacetyl-*m*-phenylen-iamins erhaltene Dinitro-*m*-phenylendiamin (Schmp. gegen 300°) von er Constitution:

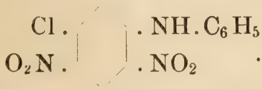


Durch Reduction mit Zinnchlorür lässt es sich leicht in das ymmetrische Tetramidobenzol überführen, welches durch alle ihm harakteristischen Reactionen identificirt werden konnte.

Es dürfte diese Methode, falls die Darstellung des *m*-Dichlor-enzols etwas mehr ausgearbeitet würde[2]), für die Beschaffung von)initro-*m*-phenylendiamin resp. Tetramidobenzol wohl die bequem-:e sein.

Diphenyltetramidobenzol.

Das Dinitrodichlorbenzol ist ein willkommenes Material zur ynthese zahlreicher Derivate des Tetramidobenzols, denn die Chlor-tome lassen sich nicht nur durch Amidogruppen, sondern auch durch ie Reste verschiedener primärer und secundärer Amine austauschen. ;rwärmt man das Dinitrodichlorbenzol mit einer alkoholischen Lösung on Anilin, so wird zunächst ein Chloratom ausgetauscht, und es ent-teht ein Chlordinitrodiphenylamin von der Constitution



[1]) Diese Berichte **20**, 334.

[2]) Wir haben bisher das *m*-Dichlorbenzol aus *m*-Chloranilin mittels der andmeyer'schen Reaction dargestellt.

Durch Kochen mit Anilin wird schliesslich das zweite Chloratom entfernt, und es bildet sich das Dianilidodinitrobenzol:



Dinitrochlordiphenylamin bildet orangerothe, bei 120° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5 . NH) . C_6H_2Cl(NO_2)_2$.

	Procente:	C 49.05,	H 2.72,	N 14.31,	Cl 12.12.
Gef.	»	» 49.36,	» 3.13,	» 14.81,	» 12.43.

Dianilidodinitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 186° schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2(NH . C_6H_5)_2$.

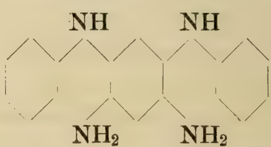
	Procente:	C 61.72,	H 4.00,	N 16.00.
Gef. (bei 150° getrocknet)	»	» 61.33,	» 4.46,	» 16.45.

Mittels Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich der Körper leicht reduciren, und durch Entzinnen des auskrystallisirenden Zinndoppelsalzes, sowie Zersetzen des Chlorhydrats mit Ammoniak wird eine farblose Base erhalten, welche aus Benzol in farblosen, bei 207° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wie die Analyse zeigt, liegt hier das erwartete Diphenyltetramidobenzol vor.

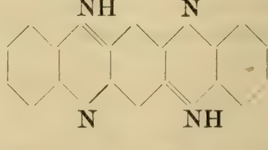
Analyse: Ber. für $C_6H_2(NH_2)_2(NHC_6H_5)_2$.

	Procente:	C 74.49,	H 6.20,	N 19.31.
Gef.	»	» 74.15,	» 6.73,	» 19.84.

Der Base kommt nachstehende Constitutionsformel zu:



und sie ist namentlich dadurch von Interesse, dass sie vermöge dieser Constitution eigentlich in naher Beziehung zu der Farbstoffklasse der Fluorindine stehen sollte. Dem einfachsten Fluorindin kommt nach O. Fischer und E. Hepp die Constitution:



zu, und es würde diese Formel, gegen deren Richtigkeit der Eine von uns einige Bedenken ausgesprochen hat, eine wichtige Stütze erhalten, wenn es gelänge, obige Base durch Oxydation in diesen Farbstoff überzuführen.

Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche sind aber fehlgeschlagen. Die Base bezw. ihre Salze erwies sich allen Oxydationsmitteln gegenüber als ziemlich indifferent, wenigstens konnten keine glatten Oxydationsproducte erhalten werden. Auch die von O. Fischer angewandte Destillation mit Bleioxyd führte nicht zum Ziel. Erhitzt man das Chlorhydrat der Base für sich, so geht es in einen violetten Farbstoff über, welcher aber kein Fluorindin ist, sondern mehr an ein Indulin erinnert.

o-Phenylendiamin giebt bei dieser Behandlung Fluorindin, Tetraamidobenzol augenscheinlich ein Amidoderivat desselben. Das in diesem Fall erhaltene negative Resultat liefert zwar keinen directen Beweis gegen die Richtigkeit obiger Constitutionsformel, muss aber immerhin auffallen. Die Arbeiten mit dem Dinitrodichlorbenzol werden in obiger Richtung fortgesetzt.

Nietzki's organ. Laborat. an der Universität Basel.

298. C. Engler und W. Wild: Ueber die sogenannte »Activirung« des Sauerstoffs und über Superoxydbildung.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Durch die in neuester Zeit von A. Bach veröffentlichten Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde bei den Prozessen der langsamen Oxydation[1]) sehen wir uns veranlasst, die Resultate von Versuchen schon jetzt mitzutheilen, die wir in Fortsetzung unserer früheren Arbeiten auf ähnlichem Gebiete[2]) erhalten haben. Dieselben betreffen die sogenannte »Activirung« des Sauerstoffs, d. h. die in zahlreichen Fällen beobachtete, aber bis auf den heutigen Tag noch nicht genügend erklärte Erscheinung, dass bei der Oxydation einer Substanz durch den Sauerstoff der Luft auch solche gleichzeitig anwesende Körper energisch oxydirt werden, die für sich allein gegen freien, gasförmigen Sauerstoff beständig sind. Viele Versuche wurden gemacht, um diese Erscheinung zu erklären, ohne dass man zu einem in jeder Hinsicht befriedigenden Resultat gelangt wäre.

Schönbein[3]), der Entdecker des Ozons, war der Ansicht, dass bei diesen Prozessen zuerst eine Zustandsänderung des gewöhnlichen Sauerstoffs, eine Umwandlung in Ozon und Antozon erfolge. Eine ähnliche Vorstellung war die von Brodie[4]) und Clausius[5]), die

[1]) Comp. rend. **124**, 951 (3. Mai 1897); Chem.-Ztg. **1897**, 398, 436.

[2]) Diese Berichte **29**, 1929.

[3]) Verh. Basl. naturw. Ges., N. F. I 467, II 113.

[4]) Phil. Transact. **1850**, Part. II, 759; Jahresb. f. Chem. **1850**, 248.

[5]) Pogg. Ann. **103**, 644, **121**, 256.

diesen Vorgang durch die Annahme erklärten, dass das Sauerstoffmolekül aus zwei entgegengesetzt elektrisch polarisirten Atomen bestehe. Loew[1]) nahm auf Grund seiner Versuche mit Terpentinöl ebenfalls eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in seine Atome an und unterschied Ozon und freie Sauerstoffatome.

Hoppe-Seyler[2]) und Baumann[3]) vertraten die Ansicht, dass der nascirende Wasserstoff das Sauerstoffmolekül spalte und sich dabei nur ein Atom desselben aneigne, während das andere als activer Sauerstoff energische Oxydationen zu verursachen im Stande sei.

Wesentlich verschieden hiervon war die Ansicht von Moritz Traube[4]), der, auf zahlreiche Versuche gestützt, einer Spaltung des Sauerstoffmoleküls energisch widersprach und dafür eine Spaltung der gleichzeitig anwesenden, viel leichter zerlegbaren Wassermoleküle annahm, deren Hydroxylgruppen von der autoxydablen Substanz aufgenommen würden, während die Wasserstoffatome sich mit Sauerstoffmolekülen zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigten, also nach folgendem Schema:

$$Zn + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \ddot{} \\ O \end{matrix} = Zn(OH)_2 + \begin{matrix} H.O \\ \dot{} \\ H.O \end{matrix}.$$

Er wies nach, dass die bei der Oxydation des Zinks entstehende Menge Wasserstoffsuperoxyd quantitativ der obigen Gleichung entspricht[5]), ähnlich wie dies früher schon Schönbein[6]) bei der Oxydation des Bleis gezeigt hatte. Ferner wusste er in überzeugender Weise darzuthun, dass Wasserstoffsuperoxyd niemals durch Oxydation des Wassers entstehen kann, dass folglich die Theorien von Schönbein und Clausius, die zu dieser Annahme führten, nicht haltbar seien. Auch die Ansicht von Hoppe-Seyler und Baumann wurde von ihm widerlegt[7]). Ein Mangel der Traube'schen Theorie ist jedoch, dass sie nur die bei Gegenwart von Wasser verlaufenden Autoxydationen zu erklären vermag.

In neuester Zeit haben van't Hoff[8]) und Jorissen[9]) das Problem der Sauerstoffactivirung wieder aufgenommen. Sie haben zunächst die Frage nach der Menge des activirten Sauerstoffs experimentell beantwortet und sind zu dem interessanten Ergebniss gelangt, dass der langsam sich oxydirende Stoff ebensoviel Sauerstoff activirt, als er

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. N. F. 6, 610.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 24; diese Berichte **12**, 1551.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 244.
[4]) Diese Berichte **15**, 666.
[5]) Traube, diese Berichte **26**, 1471.
[6]) Journ. f. prakt. Chem. **93**, 25.
[7]) Diese Berichte **15**, 2421.
[8]) Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 411, Chem. Ztg. **1896**, 807.
[9]) Diese Berichte **29**, 1707, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 34—59.

selbst bei der Bildung seines primären Oxydationsproducts aufnimmt. Sie nehmen, in Anlehnung an die frühere Theorie von Clausius, ebenfalls einen Zerfall des Sauerstoffmoleküls in einzelne Atome an und erklären die Erscheinung, dass der eine Stoff das eine, der andere das andere Sauerstoffatom bevorzugt, durch die Annahme einer verschiedenen elektrischen Ladung derselben. Auf Grund der Versuche von Ewan über die Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor, Schwefel und Aldehyd[1]) soll die Spaltung des Sauerstoffmoleküls nicht erst bei der Oxydation stattfinden, sondern der gewöhnliche Sauerstoff soll bereits, wenn auch in geringem Maasse, in Atome dissociirt sein, welche die Oxydation verursachen.

Diese Theorie lässt vor Allem die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei den Autoxydationsprocessen unerklärt, da dasselbe nicht aus activem Sauerstoff und Wasser gebildet werden kann.

Wie aus obigen Darlegungen ersichtlich, wurde, abgesehen von der Traube'schen Theorie, bei fast allen bisher aufgestellten Theorien die Existenz freier Sauerstoffatome angenommen. Wir bestreiten nicht die Möglichkeit der Existenz solcher, halten jedoch die bisher hierfür angeführten Gründe nicht für überzeugend genug, um eine derartige Annahme zu rechtfertigen.

Wir sind auf Grund unserer Versuche über die langsame Oxydation zu einer von den bisherigen abweichenden Ansicht gelangt, die sowohl die von Traube wie die von van't Hoff und Jorissen gefundenen interessanten Thatsachen in anderer Weise zu erklären vermag, ohne zugleich auf ähnliche Schwierigkeiten wie die erwähnten Theorien zu stossen.

Das Resultat unserer Untersuchungen stimmt im Wesentlichen überein mit der erst kürzlich von A. Bach ausgesprochenen und durch Versuche begründeten Ansicht.

Bei Autoxydationsprocessen werden nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen, indem unter Sprengung der doppelten Bindung des Moleküls sich zunächst Superoxydverbindungen von der Form $\begin{matrix} R\,.\,O \\ \cdot \\ R\,.\,O \end{matrix}$ oder $\ddot{R} < \begin{matrix} O \\ \cdot \\ O \end{matrix}$ bilden. Diese Verbindungen können wie das Wasserstoffsuperoxyd ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen abgeben, indem sie hierbei in normale einfache Oxyde übergehen. Der »activirte« Sauerstoff ist also nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern es ist chemisch gebundener, aber leicht abspaltbarer Sauerstoff. Die Thatsache, dass schliesslich sowohl die autoxydable, wie die andere oxydirte Substanz gleich viel

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 342.

Sauerstoff aufgenommen haben, findet hierdurch eine sehr einfache Erklärung, indem die Superoxydverbindung ein Sauerstoffatom behält und eins abgiebt.

Die Richtigkeit dieser Vorstellung lässt sich zunächst prüfen durch Messung des von der autoxydablen Substanz aufnehmbaren Sauerstoffs bei Abwesenheit anderer gleichzeitig oxydirbarer Körper. Diese Versuche müssen bei Abschluss von Wasser erfolgen, da die Superoxyde durch Wasser zum Theil in einfaches Oxyd und Wasserstoffsuperoxyd, zum Theil in Oxyd und Sauerstoff zerfallen. Es zeigt sich dann, dass bei der Autoxydation die doppelte Menge des zum Uebergang in einfaches, normales Oxyd erforderlichen Sauerstoffs aufgenommen wird.

Es ist längst bekannt, dass Natrium und Kalium bei ihrer Verbrennung nicht die einfachen Oxyde, sondern Natriumsuperoxyd und Kaliumsuperoxyd liefern. Vor Kurzem erst haben Erdmann und Köthner[1]) gezeigt, dass Rubidium durch trocknen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Rubidiumdioxyd übergeht, welches mit Wasser in Rubidiumhydroxyd und Sauerstoff zerfällt; nebenbei entsteht auch Wasserstoffsuperoxyd[2]).

Eine weitere Prüfung unserer Theorie bot die Messung der Sauerstoffaufnahme des Triäthylphosphins. Schon Jorissen[3]) hat gefunden, dass bei Abwesenheit von Wasser die Sauerstoffaufnahme eine um mehr, als die Hälfte grössere ist, als dem Uebergang in Triäthylphosphinoxyd entspricht. Er erklärte dies durch Bildung von Diäthylphosphinsäureester, vielleicht entstanden infolge weiterer Oxydation des Triäthylphosphinoxyds durch activen Sauerstoff. Indessen muss es von vornherein als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass durch Oxydation von Triäthylphosphinoxyd Diäthylphosphinsäureester gebildet werden kann, indem eine solche directe Zwischenschiebung des Sauerstoffs zwischen Phosphor und Kohlenstoff allen bisherigen Erfahrungen widerspricht. So sagt Victor Meyer[4]): »Es gilt in der organischen Chemie als Regel, dass bei Oxydationen der Sauerstoff sich nicht zwischen zwei mit einander verbundene Atome einschiebt.«

---

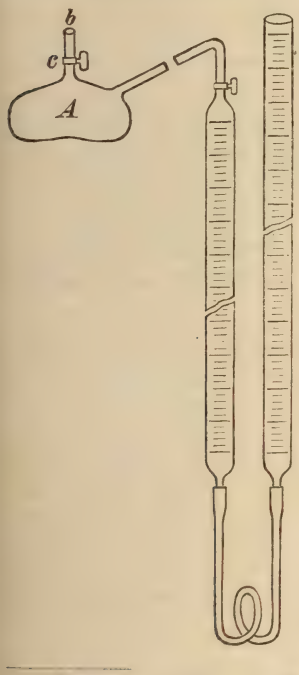
[1]) Ann. d. Chem. **294**, 66.

[2]) Anmerkung: Erdmann und Köthner ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass sich die Oxydform R_2O als typisch für die Alkalimetalle nicht mehr aufrecht erhalten lasse. Wir können uns dieser Ansicht nicht anschliessen. Die Bildung der Superoxyde hat eben ihren Grund allein darin, dass nicht — O —, sondern — O — O — aufgenommen wird. Durch Erhitzen von metallischem Rubidium mit RbO_2 dürfte auch Rb_2O zu erhalten sein.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 38.

[4]) Diese Berichte **23**, 395.

Wir haben zunächst die Frage, ob Triätylphosphinoxyd ohne Zerstörung der Aethylgruppen weiter oxydirt werden kann, experimentell zu entscheiden gesucht. Nach der Methode von Crafts und Silva[1]) hergestelltes und wiederholt destillirtes Triäthylphosphinoxyd wurde einem kräftigen Ozonstrom ausgesetzt, der theils in das auf dem Wasserbad geschmolzene, teils durch wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigte Präparat eingeleitet wurde. Die ersten Versuche zeigten zwar eine schwache Absorption von Ozon und gaben dann mit Titansäure eine auf Superoxydbildung hinweisende Gelbfärbung, nachdem jedoch das Präparat mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, Ozon längere Zeit eingeleitet und die saure Lösung im Vacuum destillirt war, zeigte das hierbei übergehende Triäthylphosphinoxyd bei erneutem Einleiten von Ozon keine Absorption mehr, es trat keine Gewichtszunahme und keine Gelbfärbung mit Titansäurelösung mehr ein, was darauf schliessen lässt, dass bei den Anfangsversuchen eine Superoxyd bildende Verunreinigung vorhanden war. Triäthylphosphinoxyd verhält sich also sowohl gegen gewöhnlichen Sauerstoff wie gegen Ozon völlig indifferent, es ist ebenso wenig wie Wasser weiter oxydirbar. Die anfangs vorhandene Verunreinigung rührte vielleicht von einer geringen Zersetzung des Triäthylphosphinoxydes bei der sonst üblichen Destillation mit Kali her.



Im Anschluss daran haben wir die Oxydation des Triäthylphosphins durch gewöhnlichen Sauerstoff studirt und gefunden, dass dasselbe hierbei nicht ein Atom, sondern ein Molekül Sauerstoff pro Molekül Phosphin aufnimmt. Dieses Resultat wurde sowohl durch volumetrische Messung der Sauerstoffabsorption wie durch Bestimmung der Gewichtszunahme erhalten. Der für erstere Methode gebrauchte, nebenstehend abgebildete Apparat bestand aus einem flachen, ungefähr 300 ccm fassenden Gefäss A, welches durch einen seitlichen Ansatz mittels Kautschukschlauches an eine 80 ccm fassende, in $^1/_5$ ccm getheilte Glasröhre angeschlossen war, die ihrerseits wieder mit einer mit mm-Theilung versehenen Druckröhre in Verbindung stand. Durch den seitlichen Ansatz des Glasgefässes A wurden dünnwandige, beiderseits zugeschmolzene Glascylinderchen mit einer bestimmten Menge

[1]) Zeitschr. f. Chemie N. F. VII (1871), 359.

Triäthylphosphin eingeführt. Nachdem bei b mehrere Male evacuirt und trockene Luft eingelassen war, wurde der Apparat in Verbindung mit einem Phosphorpentoxydröhrchen noch einige Zeit zum Temperaturausgleich stehen gelassen, dann der Hahn c geschlossen, Volumen, Druck und Temperatur abgelesen und das Cylinderchen mit Triäthylphosphin durch Schütteln zerbrochen. Es ist nun nur nöthig, die Volumenabnahme zu bestimmen, nicht das Anfangs- und End-Volumen selbst, wie sich aus Folgendem ergiebt: Sei v_1, t_1 und p_1 Volumen, Temperatur und Druck zu Anfang, v_2, t_2 und p_2 Volumen, Temperatur und Druck zu Ende des Versuches, so ist die gesuchte Sauerstoffabsorption

$$x = \frac{v_1 p_1}{760\,(1 + \alpha t_1)} - \frac{v_2 p_2}{760\,(1 + \alpha t_2)}.$$

Der Druck p_2 wird so gewählt, dass

$$\frac{p_1}{760\,(1 + \alpha t_1)} = \frac{p_2}{760\,(1 + \alpha t_2)}$$

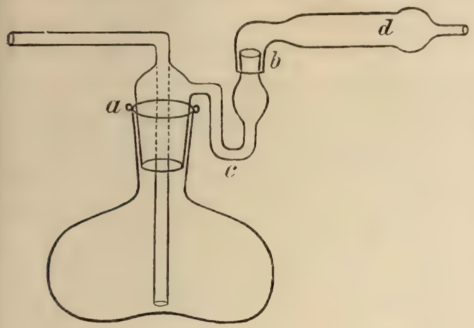
wird. Man kann den hiernach ausgerechneten Druck p_2 vor der Endablesung leicht herstellen, indem man das Quecksilber in einem Rohr ebensoviel mm höher oder niedriger, als im anderen Rohr stellt, wie p_2 über oder unter dem jeweils herrschenden Atmosphärendruck liegt. Man hat also dann

$$x = \frac{(v_1 - v_2)\,p_1}{760\,(1 + \alpha t_1)}.$$

$v_1 - v_2$ ist die abgelesene Volumenabnahme. In Wirklichkeit gestaltet sich bei Triäthylphosphin die Sache noch einfacher, indem hier die Sauerstoffabsorption in wenig Stunden beendet ist, während welcher sich gewöhnlich der Druck nicht merklich ändert und man die Temperatur ebenfalls constant halten kann. Man kann dann ohne weiteres x nach der letzten Gleichung ausrechnen. So geschah es bei folgenden Versuchen:

Angewandte Menge	Volumabnahme in ccm	Temperatur in °C.	Druck in mm	Absorbirter Sauerstoff in g	pCt. der für O_2 berechn. Menge
0.1456	27.4	17	770	0.0373	94.4
0.2612	48.2	11	761	0.0663	93.7
0.1607	30.4	13	741	0.0405	92.9
0.2058	39.9	15	750	0.0533	95.5
0.1855	34.8	16	753.5	0.0466	92.6

Zur Bestimmung der Sauerstoffabsorption aus der Gewichtszunahme benutzten wir ein kleines Gefäss von nebenstehender Form mit 2 Schliffen *a* und *b*. Bei *c* wurden einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure (Concentration 1 : 1) eingeführt, um verdampfendes Triäthylphosphin zurückzuhalten und den sonst dadurch entstehenden Fehler zu verringern. Das hieran sich anschliessende Röhrchen *d* war mit Chlorcalcium gefüllt, während ein weiteres, bei den Wägungen abgenommenes Chlorcalciumröhrchen den Zutritt der Luftfeuchtigkeit verhinderte.



Auch hier wurde das Triäthylphosphin in zugeschmolzenen, gewogenen Glaskügelchen eingeführt, die dann beim Beginn des Versuchs zerbrochen wurden. Es wurde Sauerstoff eingeleitet und zur Verhinderung von Explosionen mit Eis gekühlt.

Angewandte Menge	Gefundene Gewichtszunahme	Berechnete Gewichtszunahme	pCt. der berechn. Menge
1.1956	0.3056	0.3242	94.3
0.8578	0.2185	0.2326	93.9
0.7645	0.1937	0.2073	93.4
0.7091	0.1804	0.1923	93.8

Dass bei obigen Versuchsreihen niemals 100 pCt. gefunden wurden, ist wohl der schwer zu vermeidenden geringen Oxydation des Triäthylphosphins vor dem eigentlichen Versuch zuzuschreiben.

Bei Anwesenheit von Wasser ist die Sauerstoffabsorption durch Triäthylphosphin eine andere, indem hierbei nur die Hälfte, also 1 Atom Sauerstoff pro Molekül Phosphin aufgenommen wird[1]); allein dies ist bei der zersetzenden Wirkung des Wassers auf die Superoxyde, wobei, wie bei den Alkalisuperoxyden, Sauerstoff entwickelt werden kann, nicht merkwürdig.

Das zu unseren Versuchen verwandte Triäthylphosphin war zweimal im Wasserstoffstrom destillirt, da das Triäthylphosphin häufig theilweise oxydirt ist, was sich am Steigen der Temperatur über 127° am Schluss der Destillation zeigt. Dieser Nachlauf darf also nicht benutzt werden.

[1]) Diese Berichte **29**, 1709.

Bei obigen Versuchen erstarrte das mit Eis gekühlte Triäthylphosphin bei der Oxydation vollständig zu langen, nadelförmigen Krystallen, die sich von Triäthylphosphinoxyd dadurch unterscheiden, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Oel zerfliessen, das dann selbst durch Abkühlung auf — 15^0 nicht mehr erstarrt. Vielleicht findet hierbei eine molekulare Umlagerung statt, denn das Oel zeigt nachher die von Jorissen beobachtete Verseifbarkeit mit Barytlösung. Weder die ursprünglich entstandenen Krystalle, noch das daraus entstandene Oel zeigte eine Einwirkung auf Titansäure, Jodkaliumstärke, Indigoschwefelsäure, salzsaure Zinnchlorürlösung. Ohne uns schon jetzt für eine bestimmte Ansicht binden zu wollen, halten wir es für das Wahrscheinlichste, dass bei der Oxydation des Triäthylphosphins in jedem Fall zunächst ein Superoxyd entsteht, welches bei Gegenwart von Wasser von diesem unter Sauerstoffentwickelung zersetzt wird und dabei etwa anwesende Indigolösung oxydirt, während es bei Abwesenheit von Wasser sich polymerisirt und dann in den Diäthylphosphinsäureester umlagert. Für die Superoxydnatur des Oxydationsproductes sprechen die Explosionen, die immer eintreten, wenn man reinen Sauerstoff einige Zeit in Triäthylphosphin ohne gleichzeitige Kühlung einleitet.

Wir haben, um die Existenz eines Triäthylphosphinsuperoxydes auf anderem Wege nachzuweisen, einen Ozonstrom auf durch Eis gegekühltes Triäthylphosphin einwirken lassen.

Es scheiden sich Krystalle aus, die bei gewöhnlicher Temperatur in dem flüssigen Theil des Triäthylphosphins sich wieder auflösen, durch Kühlung aber wieder ausscheiden. Das Oel zeigt Explosionserscheinungen, Bläuung von Jodkaliumstärke, Gelbfärbung von Titansäurelösung, Entfärbung von Indigolösung. Namentlich die Gelbfärbung durch Titansäure ist charakteristisch, weil diese nur durch Superoxyde, nicht aber durch Ozon oder activen Sauerstoff hervorgerufen wird. Die Bildung von Superoxyd durch Ozon kann nicht überraschen, wenn man an die Bildung von Aethylsuperoxyd durch Einleiten von Ozon in Aether, an die Bildung von Superoxyden im Terpentinöl durch Ozon u. s. w. denkt. Zwischen dem mittels Ozon und dem mittels gewöhnlichen Sauerstoff erhaltenen Product besteht aber zur Zeit ein noch nicht völlig aufgeklärter Unterschied.

Die ebenfalls von Jorissen ausgeführte Messung der Sauerstoffaufnahme der Aldehyde[1]) scheint auf den ersten Blick der oben aufgestellten Behauptung, dass bei Autoxydationen der Sauerstoff nicht als Atom, sondern als Molekül wirke, zu widersprechen, indem die bei Abwesenheit anderer Stoffe aufgenommene Menge Sauerstoff der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 54—59.

zum Uebergang in Benzoësäure erforderlichen entspricht. Indessen verläuft die Reaction jedenfalls complicirter, als der Gleichung

$$C_6H_5.C\left\langle{H \atop O}\right. + O = C_6H_5.COOH$$

entspricht. Es ist, wie schon oben erwähnt, a priori nicht anzunehmen, dass der Sauerstoff sich mit solcher Leichtigkeit zwischen zwei miteinander verbundene Atome einschiebt und ausserdem ist die jedesmal bei der Oxydation der Aldehyde eintretende Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, die ja nicht direct durch activen Sauerstoff erfolgen kann, mittels dieser Gleichung nicht zu erklären.

Das Studium der von Erlenmeyer[1]) aufgefundenen Superoxydbildung aus Aldehyden bei Gegenwart von Säureanhydriden gestattet einen gründlichen Einblick in den Mechanismus der Oxydation der Aldehyde. Jorissen[2]) fand, dass hierbei genau das doppelte Volumen des zur Bildung von Benzoësäure nöthigen Sauerstoffs absorbirt wird.

Wir haben die Menge des bei der Oxydation entstehenden Superoxyds titrirt und gefunden, dass auf zwei Moleküle Aldehyd nicht ein, sondern zwei Moleküle Superoxyd gebildet werden. Infolgedessen gelangten wir zur folgenden ungezwungenen Erklärung der Erlenmeyer'schen Reaction und der Oxydation der Aldehyde überhaupt:

Bei der Oxydation der Aldehyde wird sowohl der Acylrest, wie der Wasserstoff zu dem entsprechenden Superoxyd oxydirt, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.C{\diagup\!\!\diagup O \atop \diagdown H}\\[2ex] C_6H_5.C{\diagup H \atop \diagdown\!\!\diagdown O}\end{array} + \begin{array}{c}O\\ \|\\ O\end{array} + \begin{array}{c}O\\ \|\\ O\end{array} = \begin{array}{l}C_6H_5.C{\diagup\!\!\diagup O \atop \diagdown O}\\ \qquad\qquad\;\; | \\ C_6H_5.C{\diagup O \atop \diagdown\!\!\diagdown O}\end{array} + \begin{array}{c}H.O\\ |\\ H.O\end{array}.$$

Unter gewöhnlichen Verhältnissen zersetzt sich das gebildete Wasserstoffsuperoxyd mit dem Acylsuperoxyd in Säure und Sauerstoff nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.C{\diagup\!\!\diagup O \atop \diagdown O}\\ \qquad\qquad\;\; | \\ C_6H_5.C{\diagup O \atop \diagdown\!\!\diagdown O}\end{array} + H_2O_2 = 2\,C_6H_5.COOH + O_2.$$

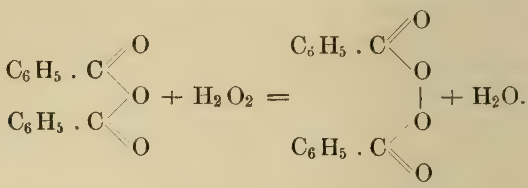
---

[1]) Diese Berichte **27**, 1959.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 56.

In Uebereinstimmung hiermit fand schon Brodie[1]) bei der Darstellung des Benzoylsuperoxyds, dass überschüssiges Baryumsuperoxyd auf dieses zersetzend unter Bildung von Baryumbenzoat und Sauerstoff einwirkt. Ferner erklärt diese Gleichung, weshalb bei der Oxydation eines Aldehyds bei Abwesenheit anderer Stoffe nur die zum Uebergang in Säure nöthige Sauerstoffmenge verbraucht wird.

Durch Gegenwart von Säureanhydriden wird jedoch die erste Phase des Oxydationsprocesses festgehalten, indem das Wasserstoffsuperoxyd sich mit dem Säureanhydrid zu Acylsuperoxyd umsetzt:



Das gebildete Wasser wird natürlich wieder von einem weiteren Molekül Säureanhydrid aufgenommen.

Es werden also dann, entsprechend den experimentellen Ergebnissen, auf zwei Moleküle Aldehyd zwei Moleküle Sauerstoff aufgenommen und zwei Moleküle Superoxyd gebildet.

Bei der Titration des Superoxydsauerstoffs verfuhren wir folgendermaassen. Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass Wasserstoffsuperoxyd aus Jodwasserstoff bezw. Jodkalium mit einem grösseren Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure die äquivalente Menge Jod ausscheidet, bestimmten wir zunächst den Superoxyd-Gehalt von reinem, aus Alkohol umkrystallisirtem Benzoylsuperoxyd jodometrisch. 0.2 – 0.3 g dieser Substanz wurden in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, 10 ccm eines Gemisches von gleichen Theilen Eisessig und 10-proc. Jodkaliumlösung, sowie 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zugegeben und nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titrirt. Der Zusatz von Schwefelsäure dient zur rascheren Umsetzung, ebenso erweist sich bei manchen Superoxyden Erwärmen im Kohlensäurestrom zweckmässig.

Angewandte Menge	ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	Aus der Titration berechnete Menge Superoxyd	Procente der theoretischen Menge
0.2133	17.65	0.21356	100.1 pCt.
0.2061	16.95	0.20509	99.5 »
0.2280	18.9	0.22869	100.3 »
0.2375	19.7	0.23837	100.4 »

[1]) Ann. d. Chem., Suppl. III, 207.

Wir wandten nun dieselbe Methode auf das Benzaldehyd-Essiganhydrid-Gemisch an, nachdem dasselbe in obigem Apparat vollkommen oxydirt und die Sauerstoffabsorption volumetrisch gemessen war. Es wurde hierbei jedesmal die Luft und damit auch etwa vorhandenes Ozon durch einen Kohlensäurestrom verdrängt, dann Eisessig, Jodkalium und verdünnte Schwefelsäure zugegeben und einige Minuten auf dem Wasserbad im Kohlensäurestrom erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Natriumthiosulfat titrirt.

Angew. Menge Aldehyd	Sauerstoffabsorpt. in ccm red. auf 0° und 760 mm	Sauerstoffabsorpt. in g	Verbrauchte ccm $Na_2S_2O_3$	Disponibl. Sauerst. in g
0.1594	30.3	0.043329	27.1	0.02168
0.1303	24.5	0.035035	21.8	0.01744
0.1492	28.3	0.040469	25.3	0.02024
0.1243	23.7	0.033891	21.0	0.01680

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich, dass der zur Oxydation disponible Sauerstoff die Hälfte des im Ganzen absorbirten beträgt. Da nun jede Superoxydgruppe -O-O- ein Atom, also die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts, zur Oxydation abgeben kann, so folgt daraus, dass der ganze absorbirte Sauerstoff zur Superoxydbildung verbraucht ist, dass sich folglich die von Jorissen[1]) aufgestellten Gleichungen:

$$2\,C_6H_5\,.\,CHO + O_2 + O_2 = 2\,C_6H_5\,.\,COOH + 2\,O\ \text{(activ)}$$
$$2\,C_6H_5\,.\,COOH + 2\,O + O_2 = (C_6H_5CO)_2O_2 + H_2O + O_3$$

nicht mehr aufrecht erhalten lassen. Irgend nennenswerthe Mengen Ozon konnten wir im Gegensatz zu Erlenmeyer hierbei überhaupt weder durch den Geruch noch durch chemische Reactionen nachweisen. Ausserdem müsste, wenn das Ozon nach obiger Gleichung entstände, durch allmähliche Zersetzung der grossen Menge desselben die Sauerstoffabsorption von 2 Volumina auf $1^1/_2$ zurückgehen.

Sehen wir aber auch von einer Nebenbildung von Ozon ab, wie es Jorissen[2]) neuerdings thut, so lässt sich im einen wie im andern Fall eine Superoxydbildung durch Einwirkung atomistischen Sauerstoffs auf zunächst gebildete Säure resp. Säureanhydrid nicht annehmen, da die Oxydation von Säureanhydriden zu Superoxyden noch niemals ausgeführt wurde und auch die Versuche von Erlenmeyer in dieser Richtung mittels Ozon ein negatives Resultat ergaben. Aus Säureanhydriden können Superoxyde vielmehr nur durch Einwirkung von

[1]) Nach der uns vom Verf. freundlichst zur Verfügung gestellten Inaugural-Dissertation, Leiden, van Nifterik 1896, 59 und 60, auch Chem. Centralblatt 1896, 965.

[2]) Z. phys. Chem. **22**, 58.

Wasserstoffsuperoxyd oder dessen Metallverbindungen (Natriumsuperoxyd, Baryumsuperoxyd u. s. w.) gebildet werden.

Es wäre nun noch denkbar, dass bei Gegenwart von Wasser diese Processe anders verlaufen als bei Abwesenheit desselben. Es lässt sich jedoch leicht an jedem Aldehyd auch bei Anwesenheit von Wasser die Entstehung von Superoxyd bei der Oxydation mittels Titansäure und anderen Reagentien nachweisen.

Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Wasser die gebildeten Superoxyde theils schnell, theils langsam und zwar meist unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Daher kommt die von Schönbein, Traube und anderen gefundene Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Oxydation des Bleis, des Zinks, des Kupfers, einer schwach salzsauren Kupferchlorürlösung, einer alkalischen Pyrogallollösung u. s. w.

Der Grund, dass die Autoxydation fester Körper, wie des Bleis, Zinks u. s. w., durch die Gegenwart von Wasser sehr erleichtert wird, liegt gerade in der zersetzenden Wirkung des Wassers, indem dadurch die zunächst gebildete, die festen Körper bedeckende nud eine weitere Oxydation verhinderdne Superoxydschicht gelöst wird. Aehnliches gilt auch von der Autoxydation des Phosphors, welche in Gegenwart von Feuchtigkeit bis zu einem Partialdruck des Sauerstoffs von 700 mm noch stattfindet, während sie in trockenem Sauerstoff schon bei 377 mm aufhört[1]). Höchst wahrscheinlich wird auch bei der Autoxydation des Phosphors zuerst ein Superoxyd gebildet, wie sich aus der Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Wasser schliessen lässt. Van 't Hoff[2]) schloss aus seinen Versuchen, »dass das primäre Product im durch Phosphor erregten Sauerstoff nicht Ozon ist, weil es das Leuchten des Phosphors hemmt, während Ozon dasselbe begünstigt.« Van't Hoff glaubt, dass dieses primäre Product elektrisch geladener Sauerstoff sei. Unsere Ansicht geht dahin, dass es ein Superoxyd ist, welches durch Wasser unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, während Verminderung des Sauerstoffdruckes Dissociation in ein gewöhnliches Phosphoroxyd und atomistischen Sauerstoff herbeiführt, welch letzterer dann Ozon bildet. So ist es vielleicht möglich, auf Grund unserer Anschauung auch über den bisher unerklärten Vorgang der Autoxydation und Sauerstoffactivirung des Phosphors, namentlich auch über die bekannte »geheimnisvolle[3])« Druckgrenze, die wahrscheinlich nichts anderes als die Dissociationsgrenze des betr. Phosphorsuperoxydes ist, Aufschluss zu erhalten.

---

[1]) Ewan, Zeitschr. phys. Chem. **16**, 325, 328.

[2]) Zeitschrift phys. Chem. 16, 412.

[3]) van 't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. 16, 410.

Die von Victor Meyer[1]) beobachtete Erscheinung, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd von saurer Kaliumpermanganatlösung unter Entwickelung einer bestimmten Sauerstoffmenge absorbirt werden, ist vielleicht ebenfalls auf Superoxydbildung zurückzuführen. Die Entstehung desselben wurde von Victor Meyer zur Erklärung jener eigenthümlichen Reaction bereits in Betracht gezogen, indessen mit Rücksicht darauf, dass bei der Oxydation von Kohlenoxyd kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden könne, wieder fallen gelassen. Nach M. Traube[2]) bildet jedoch Kohlenoxyd bei der Verbrennung in Gegenwart von Wasser Wasserstoffsuperoxyd und A. Bach nimmt mit Rücksicht hierauf die Entstehung von Carbonylhyperoxyd $O = C < \begin{matrix} O \\ \cdot \\ O \end{matrix}$ an, eine Verbindung, die mit Wasser sehr wohl Wasserstoffsuperoxyd abspalten könnte. Auch die neuerdings gelungene Darstellung der Ueberkohlensäure deutet auf die Existenz eines höheren Oxydes des Kohlenstoffs.

Es dürfte daher die Möglichkeit der Wasserstoffsuperoxydbildung von Neuem in Betracht zu ziehen sein, obgleich es sich hierbei nicht um Oxydation durch freien Sauerstoff, sondern durch Kaliumpermanganat handelt und es von vornherein sich nicht sagen lässt, ob diese beiden Arten der Verbrennung dieselben Producte liefern.

Die rege Bearbeitung, die das Gebiet der Autoxydation und Sauerstoffactivirung gegenwärtig von verschiedener Seite erfährt, lässt hoffen, dass dieser Process bald völlig aufgeklärt sein werde.

A. Bach, der mehr qualitativ auf die Entstehung von Superoxyden prüfte, hat eine sehr grosse Anzahl von Körpern in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen und bei allen Superoxydreactionen nachweisen können. Es erscheint jedoch nöthig, eine grössere Anzahl dieser Processe auch quantitativ zu verfolgen. Vermuthlich werden sich noch viele Reactionen finden lassen, bei denen die sich oxydirende Substanz ebensoviel Sauerstoff »activirt«, als sie selbst aufnimmt; in allen diesen Fällen wird man aber die Entstehung von Superoxyden scharf ins Auge zu fassen haben; denn wahrscheinlich werden hierbei immer in erster Linie Superoxyde gebildet, die dann die Hälfte ihres Sauerstoffs zur Oxydation anderer Körper abgeben.

[1]) Diese Berichte **29**, 2549. [2]) Diese Berichte **18**, 1890.

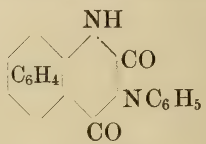
299. Herbert N. Mc. Coy: II. Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid: Synthese von Anilidochinazolinverbindungen.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Vor einigen Wochen habe ich mitgetheilt[1]), dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die in Benzol suspendirten Chloride von Carbodiphenylimid zwei gelbe Verbindungen derselben Zusammensetzung, $C_{26}H_{20}N_4$, entstehen, Nadeln, welche bei 171° schmelzen, und rhombische Platten mit dem Schmp. 184°. Die Zusammensetzung dieser Körper kommt gerade der verdoppelten Formel für Carbodiphenylimid gleich; trotzdem wurde es bei der tief gelben Farbe der Verbindungen, bei ihren ausgesprochen basischen Eigenschaften und angesichts des Umstandes, dass bei der gelinden Verseifung nur eine Anilingruppe abgespalten wird (unter Bildung der farblosen Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$, Schmp. 163°) für höchst unwahrscheinlich erachtet, dass gewöhnliche Polymere des Carbodiphenylimids vorliegen. Die weitere Untersuchung hat die Constitution der betreffenden Verbindungen aufgeklärt und die auf Seite 1094 entwickelte Ansicht völlig bestätigt.

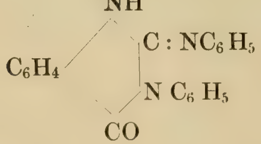
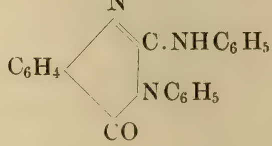
Bei der weiteren Spaltung des ersten Verseifungsproductes $C_{20}H_{15}N_3O$ (Schmp. 163°) durch concentrirte Salzsäure im Rohr wurde in guter Ausbeute eine Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_2$ erhalten, welche sich identisch erwies mit dem von Busch[2]) und von Paal[3]) dargestellten 3(*n*)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin:



Zu gleicher Zeit wurde Anilin erhalten, nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{15}N_3O + H_2O = C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_6H_5.NH_2.$$

Die Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$ (Schmp. 163°) muss daher eine Constitution haben, welche einem der folgenden Formelbilder entspricht:

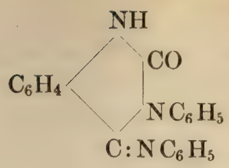
Ia  Ib 

---

[1]) Diese Berichte **30**, 1090.

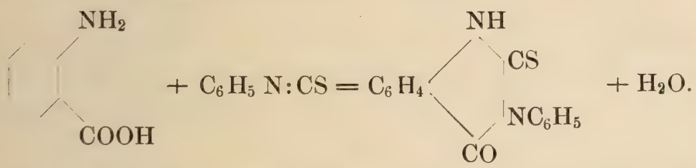
[2]) Journ. für prakt. Chem. **51**, 265.

[3]) Diese Berichte **27**, 978.

II 

III $C_6H_4<{N:C:NC_6H_5 \atop CONHC_6H_5}$.

Formel III ist ausgeschlossen durch die Eigenschaften der Verbindung, nämlich: 1. sie ist eine starke Base, löslich in verdünnten Säuren, 2. sie bleibt unverändert beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, wie auch beim Kochen mit Anilin. Zwischen Verbindungen wie Ia und Ib lässt sich bekanntlich bis jetzt keine Entscheidung treffen[1]); es bleibt also nur zu bestimmen, ob der Anilinrest in Stellung (2) (wie in Ia und b) oder Stellung (4) II des Chinazolindoppelringes sich befindet. Da I ein Derivat von Triphenylguanidin ist, welches bekanntlich sehr widerstandsfähig gegen Verseifung ist, und II ein Abkömmling vom *s*-Benzenyldiphenylamidin, welches viel leichter zu Benzanilid verseift wird[2]), wurde bei der grossen Beständigkeit der Verbindung die Formel I für wahrscheinlich erachtet und diese Vermuthung auf synthetischem Wege geprüft. Der Versuch ergab die Richtigkeit der Formel I; die bei 163° schmelzende Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$ ist also 2-Phenylimino-3-(*N*)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin (Ia) bezw. 2-Phenylamino-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin (Ib). Der synthetische Beweis wurde auf folgendem Wege erbracht: aus Anthranilsäure und Phenylsenföl wurde zunächst *o*-Phenylthioureïdobenzoësäure und daraus durch einfache Wasserabspaltung 2-Thio-3-(*N*)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin erhalten:



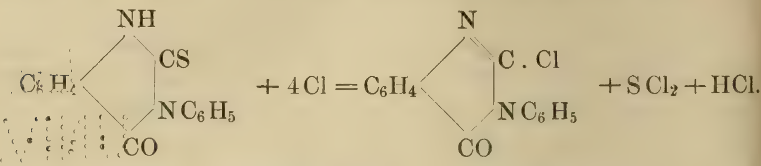
Diese Verbindung, wie auch ihr Thioäthyläther, 2-Aethylthio-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin, erwiesen sich als ungewöhnlich beständig gegen Anilin; beide gaben aber beim Erhitzen im Einschlussrohr auf 300° mit Anilin eine kleine Menge (5—10 pCt. Ausbeute) der bei 163° schmelzenden Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff bezw. Aethylmercaptan. Jene Verbindung hat folglich den Anilinrest in Stellung (2) (Formel I). Da die Schwefelverbindungen so schwer mit Anilin in Reaction treten, wurde auch ein zweiter Weg zur Synthese eingeschlagen, der ohne

---

[1]) W. Marckwald u. P. Wolff, diese Berichte 25, 3116; v. Pechmann, ibid., 28, 869, 2362; H. L. Wheeler, Amer. chem. Journ. 19, 367.

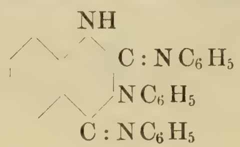
[2]) Wallach, Ann. d. Chemie 184, 85.

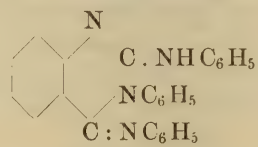
Schwierigkeit zum Ziel führte: behandelt man 2-Thio-3-(*N*)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin mit trocknem Chlor in Gegenwart von Chloroform, so wird der Schwefel leicht durch Chlor ersetzt, unter Bildung von 2-Chlor-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin nach:



Das so erhaltene Chlorid gab nun glatt beim Erhitzen mit Anilin die bei 163° schmelzende Verbindung, also 2-Phenylamino-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin. Diese Synthesen bestätigen zur gleichen Zeit, dass der Chinazolindoppelring nicht etwa erst beim Verseifen dieser Verbindung im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure geschlossen wurde, sondern bereits in der Substanz vorliegt.

Die aus Carbodiphenylimid mittels Aluminiumchlorid erhaltenen gelben Verbindungen $C_{26}H_{20}N_4$ (Schmp. 171° und 184°) geben durch Verseifung mit Salzsäure bereits in der Kälte Anilin und das soeben discutirte Chinazolinderivat, $C_{20}H_{15}N_3O$ (Formel Ia oder Ib). Die gelben Verbindungen haben folglich die Constitution entsprechend[1]):

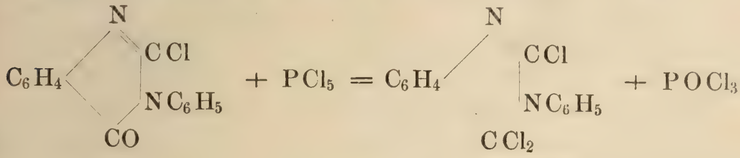
IVa 

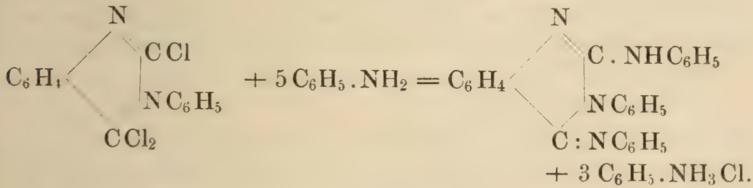
IVb 

Sie sind daher als 2.4-Diphenylimino-3-(*N*)-phenyltetrahydrochinazolin (IVa) bezw. 2-Phenylamino-3-(*N*)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin (IVb) aufzufassen. Ob die beiden Formeln (Schmp. 171° und 184°), deren Verhalten S. 1092 (loc. cit.) beschrieben worden ist, constitutionell verschieden nach IVa und b oder stereomere Phenyliminoverbindungen oder endlich dimorphe Modificationen einer Substanz sind, bleibt für die weitere Untersuchung zu entscheiden. Auch die soeben entwickelte Constitution der gelben Körper wurde synthetisch bestätigt auf folgendem Wege: das oben erwähnte 2-Chlor-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt, um das in Stellung (4) befindliche Sauerstoffatom gegen Chlor auszu-

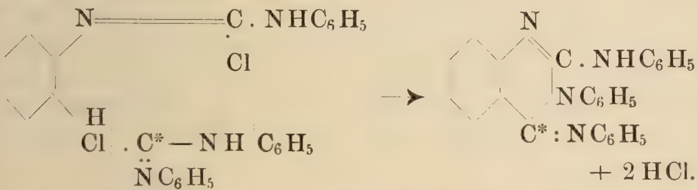
[1]) Die noch weiter mögliche Constitution ist ausgeschlossen durch die ausgesprochen gelbe Farbe der Verbindungen, durch die leichte Umwandlung in der Kälte in 2-Phenylamino-3-phenyl-4-ketodihydrochinazolin und durch die Beständigkeit beim Kochen mit Anilin. $C_6H_4<^{N:C:NC_6H_5}_{C(:NC_6H_5).NHC_6H_5}$ müsste Anilin aufnehmen und ein Guanidinderivat liefern.

tauschen. Auf dem unten beschriebenen Weg ist aus dem resultirenden Körper mit Anilin eine kleine Menge der bei 171° schmelzenden gelben Nadeln erhalten worden, welche nach dem Schmelzen und Erkalten bei 184° wieder schmelzen und auch in jeder anderen Beziehung identisch waren mit der aus Carbodiphenylimid erhaltenen Verbindung. Die Reaction erfolgt wohl nach den Gleichungen:

1) 

2) 

Die Bildung von 2-Phenylamino-3-(*N*)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid lässt sich in folgender einfachen Weise darstellen:



Der Eingriff des mit einem Sternchen (*) versehenen Kohlenstoffatoms in den Benzolkern mittels Aluminiumchlorids ist in bester Uebereinstimmung mit der Lengfeld-Stieglitz'schen Auffassung[1]), dass im Monochlorid von Carbodiphenylimid das Chlor an Kohlenstoff gebunden ist, dass es also als Chlorformyldiphenylamidin, $Cl . C(NHC_6H_5)(: NC_6H_5)$, zu betrachten ist. Dass dieses Chloratom nicht erst bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure nach Sättigung der freien Stickstoffvalenzen an das Kohlenstoffatom tritt, etwa nach der Gleichung:

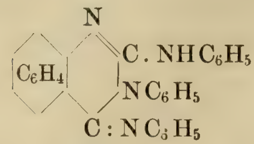
$$C(: NC_6H_5 . HCl)_2 + HCl = Cl . C(: NC_6H_5 . HCl)(NHC_6H_5 . HCl)$$

wird, wie unten beschrieben werden wird, durch den Umstand bewiesen, dass gerade ein solcher Ueberschuss an Salzsäure vermieden werden muss zur Ausführung der Reaction.

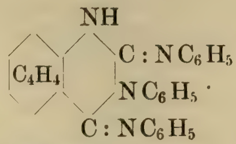
[1]) Lengfeld und Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 17, 107; Stieglitz, diese Berichte 28, 573.

Experimentelles.

2-Phenylamino-3-(*N*)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin oder 2.4-Diphenylimino-3-(*N*)-phenyltetrahydrochinazolin,



oder



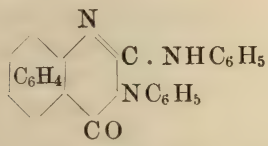
Die in der ersten Mittheilung beschriebenen gelben Körper $C_{26}H_{20}N_4$ stellen obige Verbindung dar. Zu der früheren Beschreibung ist noch hinzuzufügen, dass es nun auch gelungen ist, die höher schmelzende Modification in die niedriger schmelzenden Nadeln zurückzuverwandeln. 0.2 g der rhombischen Platten (Schmp. 184°) wurden dreiviertel Stunden mit 0.12 g Anilin (2 + 1 Mol.) auf 110 — 160° erhitzt. Durch Behandeln mit Alkohol wurde die ursprüngliche Substanz, ohne Verlust, aber in der bei 171° schmelzenden Nadelform erhalten. Der Schmelzpunkt (171°) veränderte sich nicht durch eine Zugabe der reinen analysirten Verbindung. Die Nadelform (Schmp. 171°) wird unverändert wieder erhalten nach dem Kochen derselben mit Anilin und Behandeln mit Alkohol. Diese Versuche beweisen auch, dass weder die Platten noch die Nadeln der Formel III (siehe S. 1683) entsprechen können, da eine solche Verbindung, unter den Versuchsbedingungen, Anilin aufnehmen muss. Auch durch Krystallisation aus einer gesättigten, siedenden alkoholischen Lösung verwandelt sich die höher schmelzende Modification in die niedrig schmelzende.

Den früheren Angaben ist auch noch die bemerkenswerthe Beobachtung hinzuzufügen, dass eine sehr schlechte Ausbeute, bezw. gar keine Chinazolinverbindung erhalten wird, wenn man Salzsäure in die Benzollösung von Carbodiphenylimid in grossem Ueberschuss einführt. Nach Lengfeld u. Stieglitz [1]) wird durch die Salzsäure zuerst eine Mischung der beiden Chloride niedergeschlagen, während noch unverändertes Carbodiphenylimid in Lösung bleibt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute an der Chinazolinverbindung muss der Salzsäurestrom an diesem Punkte unterbrochen werden. Wie Lengfeld u. Stieglitz beschreiben, geht bei Einführung weiterer Chlorwasserstoffsäure der Niederschlag wieder in Lösung, und es scheidet sich allmählich reines Dichlorid aus; die Lösung enthält dann noch überschüssige Salzsäure und raucht stark an der Luft. Das in dieser Lösung suspendirte Dichlorid gab nur äusserst geringe Mengen des Chinazolinderivates bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid. Die

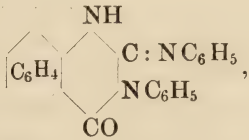
[1]) loc. cit.

beste Ausbeute wurde erzielt bei Anwendung von Carbodiphenylimid und Chlorwasserstoffsäure im Verhältniss 1:1, erhalten durch Mischung von reinem Dichlorid (1 Mol.) $(C_6H_5N)_2C$, 2 HCl und Carbodiphenylimid (1 Mol.), welche sich wohl zu zwei Molekülen des Monochlorids umsetzen. Für die Darstellung selbst genügt es, an dem oben besprochenen Punkt die Zufuhr von Chlorwasserstoffsäure zu unterbrechen.

2-Phenylamino-3-(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin oder 2-Phenylimino-3-(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin,



oder



ist die Seite 1093 (loc. cit.) beschriebene Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$. Zur weiteren Verseifung wurde 1.8 g der Substanz mit 12 ccm concentrirter Chlorwasserstoffsäure im Einschlussrohr sieben Stunden auf 160—180° erhitzt. Beim Erkalten waren grosse, fast farblose Platten (3.1 g) ausgeschieden, welche von der braunen Säurelösung abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurden. Diese Lösung gab mit Alkali einen Niederschlag (0.4 g) der unveränderten Chinazolinbase. Dem alkalischen Filtrat wurde durch Aether Anilin entzogen, welches bei 183° siedete und mit Benzoylchlorid Benzanilid vom Schmp. 160° bildete. Mit synthetischem Benzanilid gemengt, veränderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die oben erwähnten, farblosen Krystalle wurden aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und so in Nadeln vom Schmp. 272° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$.

Procente:	C 70.54,	H 4.23,	N 11.79.
Gef.	»	» 70.44,	» 4.34,	» 12.09.

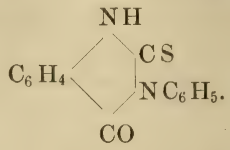
Die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt sind die von 3-(N)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin[1]). Wie letzteres, zeigt die alkalische Lösung der von mir erhaltenen Verbindung ausgezeichnete violette Fluorescenz; es ist dabei hervorzuheben, dass diese Erscheinung besonders schön beim starken Verdünnen auftritt und in concentrirter Lösung in Gegenwart überschüssigen Alkalis kaum sichtbar ist. Zum Nachweis der völligen Identität wurde 3-(N)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin nach Paal's Verfahren aus Anthranilsäure und Phenylisocyanat dargestellt. Beim Mischen der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindung blieb der Schmelzpunkt unverändert; alle an-

[1]) Busch, loc. cit., Paal, loc. cit.

deren Eigenschaften waren auch identisch. Die Verseifung hat also wie folgt stattgefunden:

$$C_{20}H_{15}N_3O + H_2O = C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_6H_5.NH_2.$$

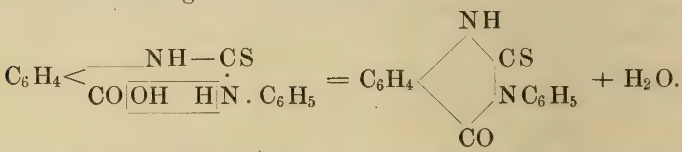
2-Thio-3-(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin,



Anthranilsäure (1 Mol.) wurde durch Natronhydrat (1 Mol.) in Wasser gelöst und mit Phenylsenföl (1 Mol.) und genug Alkohol (zwei Vol.) versetzt, um eine klare Lösung zu geben. Nach einigen Stunden Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde Wasser hinzugegeben und die von einem geringen Niederschlag abfiltrirte Lösung anhaltend mit Kohlensäure behandelt. Es bildete sich sehr langsam ein kaum gefärbter Niederschlag; die zur Reinigung nochmals in verdünntem Alkali gelöste Verbindung wurde jetzt von Kohlensäure sofort wieder ausgefällt. Der Analyse und dem Verhalten nach ist die Verbindung 2-Thio-3-(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin. Offenbar entsteht zuerst nach der Gleichung:

$$NaOOC.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5N:CS = NaOOC.C_6H_4(NH.CS.NH.C_6H_5)$$

o-Phenylthioureïdobenzoësäure, welche in alkalischer Lösung beständig ist, in dem Maasse aber, wie sie von der schwächeren Kohlensäure langsam in Freiheit gesetzt wird, in Lösung Wasser verliert unter Bildung des Chinazolinderivates:



Das Thiophenylketotetrahydrochinazolin ist eine sehr schwache Säure wie alle ähnlichen Verbindungen; es löst sich in Alkalien und wird durch Kohlensäure sofort wieder gefällt. Bemerkenswerth ist, dass die Condensation schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet [1]). Die Isolirung der freien *o*-Phenylthioureïdobenzoësäure ist noch nicht versucht worden; sie wird wohl ohne Schwierigkeit durch schnelle Fällung mit einer starken Säure gelingen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2OS$.

Procente:	N	11.05.
Gef.	»	» 11.38.

[1]) Vgl. das Verhalten der analogen *o*-Phenylureïdobenzoësäure auf dem Wasserbad, Paal, loc. cit.

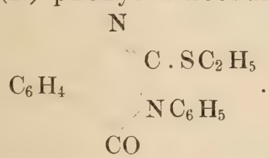
Die Thioverbindung löst sich leicht in Alkalien (ohne Fluorescenz); sie ist kaum löslich in Natriumcarbonat. In den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, krystallisirt der Körper aus einer Mischung von Alkohol und Aceton in fast farblosen, schmalen, rechtwinkligen Platten, welche unzersetzt über 300° schmelzen[1]). Die nach der Bildungsweise bestimmte Constitution des 2-Thio-3-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolins wurde noch bestätigt durch die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat zu 3-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin.

Anilin wirkt mit grosser Schwierigkeit auf die Thioverbindung ein. Weder beim Kochen mit Anilin im offenen Gefäss, noch beim Erhitzen mit Anilinhydrochlorid lässt sich die bei anderen Thioamiden gewöhnliche Umsetzung vollziehen. Die Reaction wurde erst herbeigeführt beim Erhitzen der Thioverbindung (1 g) mit Anilin (5 g) im geschlossenen Rohr auf 300° durch sieben Stunden. Beim Oeffnen des Rohrs wurde die Bildung von Schwefelwasserstoff constatirt. Beim Behandeln mit Salzsäure löste sich ein Theil des Röhreninhaltes. Durch Fällen mit Alkali aus stark verdünnter Lösung und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden etwa 50 mg von schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten, welche bei 161.5° schmolzen, statt 163°, dem Schmelzpunkt des reinen 2.4-Phenylimin-*o*-3-(N)-phenyltetrahydrochinazolins. Eine Mischung der synthetisch dargestellten Nadeln mit der reinen analysirten Chinazolinverbindung ergab den Schmelzpunkt 162°. An der Identität beider ist daher nicht zu zweifeln. Zu einem gewissen, aber geringen Grade vollzieht sich also die Reaction:

$$C_{14}H_{10}N_2SO + C_6H_5.NH_2 = C_{20}H_{15}N_3O + H_2S.$$

Da die Thioäther der Thioamide besonders reactionsfähig gegenüber Anilin sind, wurde Thiophenylketotetrahydrochinazolin mittels Alkali und Aethyljodid verwandelt in

2-Aethylthio-3-(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin,



3 g der Thioverbindung wurden mit 50 ccm Alkohol bedeckt, durch 30-procentige Kalilauge in Lösung gebracht und mit 2.4 g Aethyljodid eine halbe Stunde gekocht. Von einem geringen Rückstand abfiltrirt, gab die Lösung beim Erkalten lange farblose Nadeln (2.4 g), deren Menge durch Abdampfen der Mutterlauge auf etwa 3 g

[1]) Vgl. Stewart, Journ. prakt. Chem. 49, 415.

erhöht wurde. Beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich Aethylmercaptan (am Geruch erkannt) und die Lösung giebt dann mit verdünntem Alkali die charakteristische violette Fluorescenz von 3-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin:

$$C_{14}H_9N_2O(SC_2H_5) + H_2O = HS . C_2H_5 + C_{14}H_{10}N_2O_2.$$

Die Darstellungsweise und das Verhalten gegen Salzsäure zeigen, dass die Verbindung die angegebene Constitution hat[1]).

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2OS$.

Procente: N 9.95.

Gef. » » 9.93.

Der Thioäther besitzt ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit und schmilzt bei 114°. Zur Erzielung einer Reaction mit Anilin musste auch der Thioäther mit Anilin im Einschlussrohr erhitzt werden. 1 g wurde mit 5 g reinem Anilin 8 Stunden auf 300° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs wurde Aethylmercaptan am Geruch erkannt. Nach dem Abdestilliren von unverändertem Anilin löste sich der rothe Rückstand grösstentheils in heisser verdünnter Salzsäure; die Lösung war dunkelgrün. Beim fractionirten Fällen mit Alkali wurde eine kleine Menge einer dunkeln, halbfesten Masse erhalten, in welcher ein Farbstoff enthalten ist; derselbe ist in Alkohol mit rother Farbe und ausgezeichneter orangefarbener Fluorescenz löslich; Säuren bewirken einen Umschlag ins Grüne. Der Farbstoff wurde vorerst nicht weiter untersucht. Aus dem Haupttheil der fractionirten Fällung wurden durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 162½° erhalten, welche, mit 2-Phenyl-

[1]) M. Busch (Journ. prakt. Chem. 51, 268 u. s. w.) nimmt an, dass bei der Behandlung des analogen 2-Thio-3-(N)-phenyltetrahydrochinazolins mit Jodmethyl (ohne Alkali) die Methylgruppe an Stickstoff tritt, unter Bildung von 1-(N)-Methyl-2-thio-3-(N)-phenyltetrahydrochinazolin, entgegen dem gewöhnlichen Verlauf der Reaction zwischen Jodmethyl und Thioharnstoffen oder Thioamiden. Weder in diesem noch in einer Reihe analoger Fälle bringt Busch einen besonderen Beweis für die angenommene und jedenfalls mögliche Constitution. Die Eigenschaften der methylirten Verbindungen sind jedoch auffällig verschieden von der Muttersubstanz, sie sind starke Basen geworden (wie Aethylthiocarbanilid vgl. mit Thiocarbanilid) und der Schmelzpunkt ist etwa 140° gesunken. Für eine weitere Bestätigung der von mir festgestellten Constitution meines Thioäthers habe ich auch den Methyläther dargestellt. Die erhaltene Verbindung, 2-Methylthio-3-phenyl-4-ketodihydrochinazolin verhält sich genau wie die Aethylverbindung, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 125°. Der isomere am Stickstoff methylirte Körper, 1-(N)-Methyl-2-thio-3-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin ist unlängst von Fortmann (Journ. f. prakt. Chem. 55, 132) aus Methylanthranilsäure erhalten worden und schmilzt bei 288—289°. Es kann also kein Zweifel über die Natur der von mir erhaltenen Thioäther bestehen.

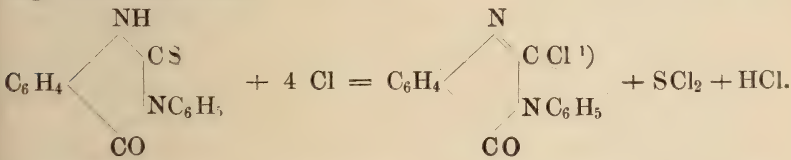
amino-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin (Schmp. 163°) gemengt, den Schmelzpunkt nicht veränderten. Die Reaction:

$$C_{14}H_9N_2O(SC_2H_5) + C_6H_5.NH_2 = C_2H_5.SH + C_{14}H_9N_2O(NHC_6H_5)$$

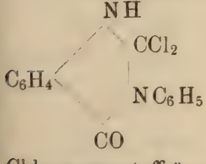
hat also stattgefunden. Die Ausbeute (10 pCt.) war etwas besser, als bei der vorhergehenden Synthese (5 pCt.), aber immerhin sehr unbefriedigend.

Einwirkung von Chlor auf 2-Thio-3-(*N*)-phenyl-4-keto-tetrahydrochinazolin.

5 g der trocknen Thioverbindung wurden fein gepulvert, in 50 g trocknem Chloroform suspendirt und mit getrocknetem Chlor behandelt. Die Mischung erwärmte sich etwas; selbst mit einem Ueberschuss an Chlor blieb eine grössere Menge einer gelblichen Verbindung ungelöst. Die Mischung wurde zu kleinen Theilen in Wasser unter tüchtigem Schütteln gegossen, wodurch Schwefeldichlorid zerstört wurde und die gelbliche Verbindung nun in Chloroform löslich gemacht wurde. Nach dem Waschen mit verdünntem Alkali und mit Wasser wurde die mit Calciumchlorid getrocknete Lösung abgedampft. Nach Entfernung des Chloroforms blieb ein helles Oel, welches alsbald in eine wenig gefärbte, feste Masse von Krystallen sich verwandelte. Vorerst ist wegen Zeitmangels von einer Analyse abgesehen, aber die Verbindung durch ihr Verhalten gegen Alkali charakterisirt worden; beim Kochen mit Alkali geht der Körper langsam in Lösung; die Lösung hat dann, wie erwartet, die violette Fluorescenz des 3-(*N*)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolins. Es ist wohl kein Zweifel möglich, dass 2-Chlor-3-(*N*)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin hier vorliegt, entstanden nach:



[1]) Die gelbliche unlösliche Verbindung ist ohne Zweifel das Dichlorid,



, welches beim Behandeln mit Wasser ein Molekül Chlorwasserstoffsäure verliert. Ich habe diesen Winter auf Veranlassung von Dr. Stieglitz auf dem oben beschriebenen Weg (vergl. Sell und Zierold, diese Berichte 7, 1228) ohne Schwierigkeit aus *o*-Thiocarbonylaminophenol, $C_6H_4<^{O}_{NH}>CS$ mit Chlor resp. Brom *o*-Chlor- resp. *o*-Brom-Methenylaminophenol dargestellt und deren Additionsproducte mit den Halogenwasserstoff-

Die Umsetzung des Chlorids mit Alkali in 3-(N)-Phenyl-2.4-diketochinazolin ist ohne weiteres klar.

Mit Anilin reagirt das Chlorid in der Kälte sehr langsam, erst nach 2 Tagen wurde eine Reaction an dem Festwerden der Mischung erkannt. 0.5 g des Chlorids wurde mit 1 ccm trocknem Anilin zehn Minuten gekocht. Beim Aufnehmen mit Salzsäure blieb nur ein geringer schwarzer Rückstand. Aus dem Filtrat wurden durch Fällung mit Alkali und Umkrystallisiren aus Alkohol 0.35 g völlig farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 163° erhalten. Mit reinem 2-Phenylamin-o-3-(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin gemengt, zeigte die Substanz den gleichen Schmelzpunkt. Es hat sich diese Base also recht glatt nach der Gleichung gebildet:

$$(C_{14}H_9N_2O)Cl + 2\,H_2N.C_6H_5 = (C_{14}H_9N_2O).NHC_6H_5 + C_6H_5.NH_3Cl.$$

Synthese von 2-Phenylamino-3-(N)phenyl-4-phenylimino-dihydrochinazolin.

1 g auf obigem Wege dargestelltes 2-Chlor-3(N)phenyl-4-ketodihydrochinazolin, in 5 ccm Phosphoroxychlorid gelöst, wurde mit 0.8 g Phosphorpentachlorid zehn Minuten gekocht. Es fand keine merkbare Salzsäureentwickelung statt. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wurde das rückständige braune Oel direct mit 5 bis 6 g Anilin gemischt. Eine Reaction fand sofort statt, die Mischung wurde heiss und beim Erkalten schieden sich Krystalle (Anilinchlorhydrat) aus. Das Oel wurde von den Krystallen durch Aufnehmen in Chloroform getrennt und nach Entfernung des Chloroforms mit Anilin noch zehn Minuten gekocht. Als das überschüssige Anilin abdestillirt worden war, blieb eine unerquickliche, dunkle amorphe Masse. Da ich früher beobachtet hatte, dass sich 2-Phenylamino-3-(N)phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin unzersetzt im Vacuum destilliren lässt, wurde jener dunkle Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Das Destillat wurde in Benzol gelöst, das Benzol zum Theil verdunstet und Alkohol zugefügt; es schieden sich alsbald die charakteristischen, gelben, prismatischen Nadeln des gesuchten 2-Phenylamino-3-(N)phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolins aus; nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigten die Nadeln den Schmp. 170—171° (statt 171°), und nach dem Schmelzen erstarrte die Masse im Schmelzpunktsröhrchen und schmolz nun bei 182 bis

säuren untersucht. Es hat sich da gezeigt, dass das Additionsproduct von o-Chlormethenylaminophenol und Bromwasserstoffsäure identisch ist mit dem Additionsproduct von o-Brommethenylaminophenol und Chlorwasserstoffsäure, dass ihre Constitution also $C_6H_4{<}{}^{O}_{NH}{>}C{<}{}^{Cl}_{Br}$ ist. Die Resultate werden an anderem Orte nach Abschluss obiger Untersuchung veröffentlicht werden.

183^0 (statt 184^0), ganz entsprechend dem Verhalten des 2-Phenylamino-3-(*N*)phenyl-4-phenylimino-dihydrochinazolins. Eine Beimengung von den früher aus Carbodiphenylimid erhaltenen Krystallen (Schmp. 171^0) zu diesen synthetischen veränderte den Schmelzpunkt nicht.

Es wird die Synthese dieser und analoger Anilido-chinazolinverbindungen auf verschiedenen Wegen weiter versucht (z. B. aus Triphenylguanidinen und Phenyliminophosgen mittels Aluminiumchlorid) und das Verhalten anderer Amidine in analoger Weise untersucht.

Chicago, den 16. Juni 1897.

300. Theodor Posner: Ueber den *o*-Cyanbenzaldehyd.

[Aus dem II. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem sowohl der *m*- als auch der *p*-Cyanbenzaldehyd von Reinglass[1]) nach der üblichen Methode durch Oxydation des betreffenden Benzylchlorides vermittelst Kupfernitrat erhalten worden ist, schien es von Interesse, auch die noch unbekannte *o*-Verbindung darzustellen.

Einmal bot dieser Aldehyd selbst die Möglichkeit, zu neuen ringförmigen Verbindungen zu gelangen, und dann versprach die Untersuchung seines Oxims nach verschiedenen Seiten hin interessante Ergebnisse.

Bei Versuchen über die Stereochemie des Stickstoffs waren Hantzsch und seine Schüler[2]) zu dem Resultat gekommen, dass die in Orthostellung substituirten aromatischen Aldehyde und Ketone nur ein Oxim zu bilden im Stande seien, welche Regel allerdings für halogensubstituirte Verbindungen erst noch näher geprüft werden müsse, beziehungsweise, dass orthosubstituirte Oxime, selbst wenn sie in zwei Modificationen beständen, jedenfalls nicht nach dem Beckmann'schen Verfahren in die labile Form überführbar seien. Inzwischen war es nämlich Behrend und Nissen[3]) gelungen, zu dem schon bekannten *o*-Chlorbenzaldoxim die labile stereoisomere Modification, allerdings auf einem völlig anderen Wege zu erhalten. Noch in einem zweiten Falle konnten später beide Formen eines orthosubstituirten Aldoxims gewonnen werden. Goldschmidt und Rietschoten[4]) wiesen nach, dass das *o*-Nitrobenz-anti-aldoxim, entgegen

[1]) Diese Berichte **24**, 2421.
[2]) Hantzsch, diese Berichte **23**, 2772, und Dollfus, ibid. **25**, 1908.
[3]) Ann. d. Chem. **269**, 390 ff.
[4]) Diese Berichte **26**, 2100.

dem sonst beobachteten Verhalten solcher Oxime, doch nach dem Beckmann'schen Verfahren in die Syn-Form übergeführt werden könne, und dass somit die beiden angeführten Regeln nicht allgemein gültig seien. Bestätigt wurde dagegen sowohl durch die letztgenannten, als auch durch die von Behrend und Nissen gemachten Beobachtungen eine andere Regel, dass nämlich die stabile Form aromatischer Aldoxime stets durch die Anticonfiguration dargestellt wird, und dass, wenn nur eine einzige Form der beiden theoretisch möglichen existirt, diese ebenfalls der Anticonfiguration entspricht. Dies Ergebniss war bemerkenswerth, da man nach dem Verhalten der fetten Aldoxime und aromatischen Ketoxime, besonders der orthosubstituirten Benzophenonoxime gerade das Gegentheil erwarten musste[1]).

Es schien nun lohnend, die Gültigkeit der vorher genannten Regeln an dem Oxim des *o*-Cyanbenzaldehyds zu prüfen.

Schliesslich war zu erwarten, dass die Syn-Form des *o*-Cyanbenzaldoxims, wenn dieselbe überhaupt zu erhalten war, unter Wasserabspaltung zum *o*-Phtalonitril führen würde. Dasselbe wurde vor Kurzem von Pinnow und Sämann[2]) durch Diazotirung des *o*-Nitranilins zwar erhalten, doch ist die Darstellung auf diesem Wege mühevoll und giebt sehr schlechte Ausbeuten[3]). Zudem war es Pinnow und Sämann infolge der ausserordentlich schwierigen Zugänglichkeit des Körpers nicht möglich, denselben wirklich als das Nitril der *o*-Phtalsäure zu charakterisiren, sondern sie beschränkten sich auf die Feststellung seiner Formel durch Elementaranalyse.

Obwohl nun die Isolirung des freien *o*-Cyanbenzaldehyds an der leichten Verseifbarkeit der Cyangruppe scheiterte, gelang es doch, das Oxim desselben darzustellen. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind, kurz zusammengefasst, folgende: Das *o*-Cyanbenzaldoxim existirt nur in einer Form, wenigstens konnte eine stereoisomere Verbindung auf keine Weise erhalten werden. Dies bestätigt die von Hantzsch aufgestellte Regel, von der nach den bisher gemachten Erfahrungen nur diejenigen Oxime eine Ausnahme bilden, bei denen der Orthosubstituent sehr stark negativer Natur ist. Da-

[1]) Dollfus, l. c. [2]) Diese Berichte 29, 630.

[3]) An dieser Stelle möchte ich kurz erwähnen, dass sich in dem Lehrbuch der organischen Chemie von Bernthsen (5. Aufl. pag. 390) bei den Benzoldisulfosäuren Folgendes angegeben findet: »Erstere (die Benzoldisulfosäuren) existiren wieder in drei isomeren Modificationen. Beim Destilliren mit Cyankalium geben sie die Verbindungen $C_6H_4(CN)_2$ (Nitrile der Phtalsäuren).« Da hiernach zu vermuthen war, dass das *o*-Phtalonitril auf diesem Wege schon dargestellt worden sei, durchsuchte ich die ganze mir zu Gebote stehende Literatur nach einer diesbezüglichen Angabe, jedoch vergeblich, so dass die Angabe von Bernthsen in dieser Form irrthümlich zu sein scheint.

gegen bewahrheitet sich der später aufgestellte Satz in diesem Falle nicht. Der einzig existirenden, sehr stabilen Form des *o*-Cyanbenzaldoxims kommt ohne Zweifel die Syn-Configuration zu, da es mit Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute und glatt *o*-Phtalonitril liefert. Dies Ergebniss steht im Gegensatz zu allen bisher an derartigen Oximen gemachten Beobachtungen, entspricht aber den schon vorher erwähnten theoretischen Erwartungen.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt lagert sich das *o*-Cyanbenzaldoxim in einen Körper um, der die gleiche Zusammensetzung und einen um 30^0 höheren Schmelzpunkt zeigt, jedoch ist derselbe sicherlich nicht die gesuchte stereoisomere Form des Oxims. Einmal erscheint es bei der verhältnissmässig sehr grossen Beständigkeit des direct erhaltenen Oxims ausgeschlossen, dass das zweite Stereoisomere eines orthosubstituirten Benzaldoxims ebenfalls einen so stabilen Körper darstellt, wie er in dem Umlagerungsproduct vorliegt, und dann kennzeichnen alle Reactionen der neuen Substanz dieselbe als das noch unbekannte *o*-Cyanbenzamid (*o*-Phtalonitrilamid). Es ist dies die einzige Verbindung in der Reihe der Verseifungsproducte, welche zwischen dem Phtalonitril und der Phtalsäure stehen, die bisher noch nicht erhalten worden ist. Da die Eigenschaft, durch Umlagerung Säureamide zu geben, bisher meines Wissens nur bei Ketoximen, nicht aber bei Aldoximen beobachtet worden ist, so zeigt sich hierin offenbar ein Einfluss der in Orthostellung stehenden Cyangruppe, und es dürfte von Interesse sein, zu untersuchen, wie sich andere orthosubstituirte Aldoxime in Bezug auf diese Umlagerungsfähigkeit verhalten.

Da das erhaltene *o*-Cyanbenzaldoxim die Syn-Configuration besitzt, gelang es auch, aus demselben das Nitril der *o*-Phtalsäure darzustellen und als solches durch Ueberführung in Phtalsäure zu charakterisiren. Nach der hier angegebenen Darstellungsweise ist das Nitril nun ziemlich mühelos in beliebigen Mengen zu erhalten. Erwähnenswerth ist noch, dass das *o*-Cyanbenzaldoxim ebenso wenig, wie das *o*-Chlorbenzaldoxim[1]) ein Acetylproduct giebt, sondern dass beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid direct das Nitril entsteht.

Der Orientirung wegen möchte ich zunächst ganz kurz die erfolglosen Versuche zur Darstellung des freien *o*-Cyanbenzaldehyds anführen.

Kocht man *o*-Cyanbenzylchlorid (4 g), das nach der Vorschrift von Gabriel und Otto[2]) durch Einleiten von Chlor in *o*-Tolunitril gewonnen wird, mit einer wässrigen Lösung von Kupfernitrat (8 g) in einer Kohlensäure-Atmosphäre, so ist nach etwa sieben Stunden

[1]) Behrend u. Nissen, l. c.

[2]) Diese Berichte 20, 2222.

die gesammte Menge des Oels verschwunden, und beim Erkalten krystallisirt eine reichliche Menge einer Substanz in farblosen Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren bei 73° schmelzen, sich als stickstofffrei erweisen und demnach, sowie nach der Analyse Phtalid sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_6O_2$.

Procente: C 71.6, H 4.4.

Gef. » » 71.4, » 4.3.

Es hatte daher zunächst lediglich eine Verseifung der Cyangruppe stattgefunden, und die dadurch entstandene Chlortoluylsäure hatte unter Salzsäureabspaltung Phtalid ergeben.

Da es nun möglich erschien, dass die unerwünschte verseifende Eigenschaft nicht der Kupfernitratlösung zukam, sondern eine Folge der im ersten Augenblick der normalen Einwirkung entstehenden Salzsäure war, wurde der Versuch in gleicher Weise unter Zusatz von fein vertheiltem, gefällten Calciumcarbonat wiederholt. Die Flüssigkeit zeigte nun beim Erkalten keine Krystallisation und wurde ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein braunes Oel, das beim Erkalten theilweise krystallinisch erstarrt. Dasselbe reducirt ziemlich stark Fehling'sche Lösung, enthält also jedenfalls den gesuchten Aldehyd, doch gelang es auf keine Weise, den letzteren zu isoliren, sondern in reiner Form wurde wieder nur Phtalid gewonnen. Es wurde auch versucht, ob sich nicht aus diesem Reactionsproduct das Oxim des gesuchten Aldehyds erhalten liesse, doch konnte hierbei, neben reichlichen Mengen schmieriger Producte, nur *o*-Oxymethylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 120°, d. i. das normale Einwirkungsproduct des Alkalis auf Phtalid, isolirt werden.

Auch Versuche, den *o*-Cyanbenzaldehyd aus dem entsprechenden Benzalchlorid durch Silberoxyd zu erhalten, schlugen fehl.

Es war jedoch möglich, aus dem *o*-Cyanbenzalchlorid, das in gleicher Weise wie das Benzylchlorid dargestellt wurde, auf anderem Wege zu dem Oxim des Cyanbenzaldehyds zu gelangen.

Erhitzt man 9 g *o*-Cyanbenzalchlorid mit der für 3 Moleküle berechneten Menge (250 ccm 0.7-fach normaler) absolut-alkoholischer Hydroxylaminlösung eine Stunde in einer Druckflasche auf 100° und dann das gesammte Reactionsproduct, das aus hellgelber Flüssigkeit und geringer krystallinischer Ausscheidung besteht, in einer Schale auf dem Wasserbad bis zur völligen Verjagung des Alkohols, so hinterbleibt ein hellgelbes Oel, das beim Erkalten grösstentheils krystallinisch erstarrt. Man trennt die Krystalle von den öligen Producten durch Aufstreichen auf Thon oder bei grösseren Mengen durch Auswaschen mit eiskaltem Alkohol auf dem Saugfilter. Das

[1] Aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumäthylat in absolutem Alkohol.

zurückbleibende weisse Krystallpulver besteht aus dem gesuchten Oxim, Phtalimid und etwas Salmiak. Dasselbe wird zur Lösung der beiden letzteren Körper mit kalter verdünnter Kalilauge verrieben und schnell abgesogen, da sonst das Oxim ebenfalls in Lösung geht.

Die Bildung von Phtalimid, welche dadurch bedingt ist, dass das überschüssige Hydroxylamin wie Alkali auf das entstandene Oxim einwirkt, (siehe weiter unten) kann vermieden werden, wenn ma von der Hydroxylaminlösung nur soviel nimmt, als einem Molekül entspricht. Dies hat ausserdem den Vortheil, dass man in gleich grossen Druckgefässen die dreifache Substanzmenge zugleich verarbeiten kann, auch ist die Ausbeute, obschon grössere Mengen nicht krystallisirender Nebenproducte auftreten, meist noch etwas besser, als nach der ersten Methode. Sonst verfährt man, wie oben angegeben, doch wird das Product schliesslich nur mit Wasser verrieben, um den Salmiak zu entfernen. Die erhaltene Substanz lässt sich aus wenig siedendem Methylalkohol oder ziemlich viel siedendem Essigester gut umkrystallisiren, ist farblos und stellt nach Analyse und Verhalten das *o*-Cyanbenzaldoxim dar.

Analyse:				
Ber. für $C_8H_6N_2O$.				
	Procente:	C 65.8,	H 4.1,	N 19.2,
Gef.	»	» 65.6, 66.1,	» 4.2, 4.2,	19.4.

Das *o*-Cyanbenzaldoxim schmilzt bei 173° und erstarrt bei dieser Temperatur nach wenigen Secunden wieder, um dann bei 203° zu schmelzen, indem es eine Umlagerung erleidet, von der weiter unten die Rede sein wird. Der Schmelzpunkt des Oxims wird schon durch sehr geringe Mengen Salmiak merkwürdigerweise bedeutend erhöht, so dass man denselben, wenn das Rohproduct nicht sorgfältig mit Wasser angerieben war, selbst nach dem Umkrystallisiren zu etwa 200° findet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist erhält man ein bei 173° schmelzendes Präparat, ebenso sofort nach nochmaligem Anreiben mit Wasser. Dieser Umstand gab zuerst Veranlassung zu der Vermuthung, dass in dem höher schmelzenden Körper das gesuchte Stereoisomere vorliege, doch ist dies offenbar nicht der Fall, da man das bei 200° schmelzende Präparat aus dem gewöhnlichen Oxim auch erhält, wenn man das letztere trocken mit ganz geringen Mengen Salmiak innigst verreibt, oder in dem zum Umkrystallisiren benutzten Holzgeist zuvor etwas Salmiak löst.

Das Oxim ist unlöslich im Wasser, sehr leicht löslich in Aceton und Aethylalkohol, leicht löslich in heissem, weniger leicht in kaltem Methylalkohol, in Essigester auch in der Hitze ziemlich schwer löslich, doch beim Erkalten gut auskrystallisirend. In Kalilauge löst sich das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur allmählich auf, jedoch unter Entwickelung von Ammoniak und Umwandlung in Phtalimid,

dessen Kaliumsalz bei Zusatz starker Kalilauge auskrystallisirt. Man muss annehmen, dass bei der Lösung in Alkali neben der Verseifung der Cyangruppe eine Umlagerung der Aldoximgruppe zum Säureamid stattfindet.

$$C_6H_4 <^{CH = NOH}_{CN} \qquad C_6H_4 <^{CO\,NH_2}_{CO\,NH_2} \qquad C_6H_4 <^{CO}_{CO}> NH.$$

Zu dieser Umlagerung neigt die Aldoximgruppe, wahrscheinlich infolge der Nachbarschaft der Cyangruppe, ausserordentlich, so findet dieselbe auch beim Schmelzen des Oxims statt.

Dem vorliegenden *o*-Cyanbenzaldoxim kommt, wie sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid beweist, die Syn-Configuration zu. Ein zweites Stereoisomeres konnte nicht erhalten werden. Suspendirt man das Oxim in trockenem Aether und leitet Salzsäuregas ein, so erhält man zwar einen chlorhaltigen Körper vom Schmelzpunkt 182°, der jedenfalls das Chlorhydrat des Oxims darstellt, doch liefert derselbe beim Verreiben mit Sodalösung wieder Syn-Aldoxim.

Das *o*-Cyansynbenzaldoxim ist ziemlich beständig gegen Essigsäureanhydrid. Bei vorsichtigem Erwärmen kann man es sogar unverändert daraus umkrystallisiren. Kocht man das Oxim dagegen eine Stunde lang am Rückflusskühler mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid, giesst die erhaltene hellbraune Flüssigkeit in Wasser und neutralisirt mit fester Soda, so scheidet sich ein braunes Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt. Man saugt ab und krystallisirt aus ziemlich viel siedenden Wassers oder auch aus Alkohol unter kurzem Aufkochen mit Thierkohle um. Man erhält so lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 140°, die sich nach Analyse und Eigenschaften als *o*-Phtalonitril erwiesen. Das Oxim liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat, sondern beim Verdunsten des Anhydrids hinterbleibt sogleich Nitril, doch ist zur Darstellung des letzteren der eben beschriebene Weg bequemer.

Analyse: Ber. für $C_8H_4N_2$

Procente: C 75.0, H 3.1, N 21.9,

Gef. » » 74.9, » 3.3, » 22.0.

Die Eigenschaften des Phtalonitrils wurden im Allgemeinen übereinstimmend mit den Angaben von Pinnow und Sämann[1]) gefunden. Die genannten Autoren geben den Schmelzpunkt zu 141° an, während das vorliegende Präparat bei 140° schmolz. Das Nitril ist schwerlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leichter löslich in beiden Lösungsmitteln in der Wärme, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Substanz ist unzersetzt destillirbar und flüchtig mit Wasserdämpfen, weshalb man beim Umkrystallisiren aus Wasser nicht lange kochen darf. Dagegen zeigt die Substanz nicht, wie Pinnow

[1]) Diese Berichte **29**, 630.

nd Sämann angeben, einen »äusserst stechenden Geruch«. Derselbe st wohl der Gegenwart kleiner Mengen von Isonitril zuzuschreiben, essen Bildung bei der von diesen Autoren eingeschlagenen Darstelmgsweise leicht verständlich ist. Das reine *o*-Phtalonitril ist geachlos.

Um zweifellos nachzuweisen, dass der vorliegende Körper wirkch das Nitril der Phtalsäure ist, war es vor allen Dingen nöthig, hn in letztere überzuführen. Zu diesem Zweck wurde das Nitril nit der zwanzigfachen Menge starker Salzsäure am Kühlrohr geocht. Die Verseifung findet nur langsam statt, erst nach drei bis ier Stunden ist nahezu alles Nitril umgesetzt. Beim Erkalten fällt in farbloses krystallinisches Pulver aus, das fast völlig löslich in Ammoniak war. Der unlösliche Rückstand erwies sich als unverndertes Nitril. Die ammoniakalische Lösung wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und ach dem Filtriren auf ein kleines Volumen eingeengt. Auf Zusatz on Salzsäure fällt ein Körper in farblosen Krystallen aus, der chwerlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Ammoniak ist und bei 97° unter Schäumen schmilzt.

Da die Angaben über den Schmelzpunkt der Phtalsäure in der Literatur zwischen 184° [1]) und 203° [2]) schwanken, wurde die erhaltene Phtalsäure nach der Vorschrift von Anschütz [3]) durch Lösen in Acetylchlorid und Erhitzen in Phtalsäureanhydrid übergeführt, das, wie ngegeben, bei 127° schmolz, in langen Nadeln sublimirte und bei der Analyse die erwarteten Zahlen ergab.

Analyse: Ber. für $C_8H_4O_3$

Procente: C 64.8, H 2.7,

Gef. » » 64.5, » 2.6.

Wie schon erwähnt, zeigt das *o*-Cyanbenzaldoxim die Eigenschaft, ich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt umzulagern, und zwar n das isomere *o*-Phtalonitrilamid (*o*-Cyanbenzamid). Dass in lem Umlagerungsproduct nicht, wie wohl möglich war, das gesuchte Stereoisomere des Aldoxims vorliegt, folgt, wie schon in der Eineitung gesagt ist, sowohl aus der Beständigkeit beider Körper, als uch aus dem sonstigen Verhalten, so aus der Unmöglichkeit, den eraltenen Körper wieder in das Oxim zurück zu verwandeln. Erhitzt nan durch Umkrystallisiren gereinigtes *o*-Cyanbenzaldoxim in einem Schwefelsäurebad, so schmilzt es bei 173°; hält man das Bad nun bei dieser oder wenig höherer Temperatur, so beginnt die klargeschmolzene Masse bald wieder zu krystallisiren. Erst wenn die gesammte Menge wieder erstarrt ist, lässt man erkalten. Man krystalisirt nun aus siedendem Essigester um, und erhält so fast farblose

---

[1]) Lossen, Ann. d. Chemie **144**, 76. [2]) Ador, Ann. d. Chemie **163**, 230.
[3]) Diese Berichte **10**, 326.

oder hellgrüne Krystalle, die bei 203° schmelzen, dieselbe Zusammensetzung zeigen wie der Ausgangskörper und wie gesagt *o*-Cyanbenzamid sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O$.

	Procente:	C 65.8,	H 4.1,	N 19.2.
Gef.	»	» 66.2,	» 4.2,	» 19.5.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, ziemlich löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig. In Alkali löst sich das Amid sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Phtalimid. Ueberhaupt ist die Cyangruppe in dieser Verbindung sehr leicht verseifbar. So entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid fast ausschliesslich Phtalimid; nur wenn man Anhydrid anwendet, das absolut frei von Essigsäure ist, erhält man eine kleine Menge eines alkaliunlöslichen Körpers, der bei 168—169° schmilzt und aller Wahrscheinlichkeit nach ein Acetylproduct darstellt. Auch bei dem Versuch, auf die fein zerriebene, in Wasser suspendirte Substanz gasförmige salpetrige Säure einwirken zu lassen, um so die *o*-Cyanbenzoësäure zu erhalten, konnte unter den verschiedensten Bedingungen stets nur Phtalimid gewonn en werden, was übrigens von vornherein anzunehmen war, da die *o*-Cyanbenzoësäure selbst, nach der Angabe ihres Entdeckers, sehr leicht in Phtalimid übergeht. Dagegen ist der Körper ziemlich beständig gegen concentrirte Schwefelsäure. Uebergiesst man ihn unter Eiskühlung mit dieser Säure, so löst er sich in wenigen Minuten klar auf. Giesst man die Lösung nun auf Eis und neutralisirt mit Ammoniak, so erhält man den Ausgangskörper unverändert zurück. Nach dem ganzen Verhalten der Verbindung ist es wohl kaum zweifelhaft, dass dieselbe das Nitrilamid der *o*-Phtalsäure darstellt.

301. R. Stoermer: Ueber die Synthese von Cumaron und Cumaronderivaten aus Phenoxylacetalen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Eine Mittheilung von Julius Hesse[1]) im soeben erschienenen Hefte der »Berichte«, veranlasst mich, über die denselben Gegenstand betreffenden Resultate zu berichten, die ich seit fast zwei Jahren in Gemeinschaft mit den Herren Gieseke, Schmidt und Schröder im hiesigen Laboratorium erhalten habe und die ich ausführlich zusammen mit denen aus den Untersuchungen über die Phenacetole[2]) an anderer Stelle zu publiciren gedenke.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1438.

[2]) R. Stoermer, diese Berichte 28, 1253.

Das Product aus Phenolnatrium und Chloracetal ist schon mehr-
ach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen[1]), doch ist es bis-
er nicht gelungen, das Phenoxylacetal zum Cumaron zu condensiren.
Nach den von mir angestellten Untersuchungen über die Phenyläther
es Acetonalkohols, die Phenoxylacetone oder Phenacetole, die ich in
neiner Habilitationsschrift[2]) niedergelegt habe, war es mir nicht
weifelhaft, dass auch die diesen Ketonen so ähnlichen Aldehyde sich
u Cumaronen condensiren liessen, vorausgesetzt, dass sich das richtige
Condensationsmittel finden liess. Nach verschiedenen vergeblichen
Versuchen stellte sich eine 33-procentige Lösung von Chlorzink in
Eisessig als vorzüglich geeignet heraus, den Ringschluss herbeizu-
führen. Mit diesem Condensationsmittel sind dann im Laufe der Zeit
alle dargestellten Phenoxylacetale, resp. deren Aldehyde, in die zu-
gehörigen Cumarone übergeführt worden. Bezüglich der daraus zu
ziehenden theoretischen Folgerungen, insbesondere beim β-Naphto-α-
furan, muss ich einstweilen auf meine Habilitationsschrift verweisen,
bis ich Gelegenheit finden werde, diese eingehender zu publiciren.

Acetaläther der Naphtole (gemeinsam mit Hrn. Gieseke).

β-Naphtoxylacetal, $C_{10}H_7 . O . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Dargestellt aus β-Naphtol (9.4 g), Chloracetal (10 g) und der darauf berechneten Menge Natriumäthylat (1.5 g Natrium) durch Erhitzen im Rohr auf 160—170° (6 Stunden). Schweres, fast farbloses Oel vom Sdp. 206—207° bei 17 mm. Spec. Gew. = 1.0654 bei 14°, $n_{(D)}$ = 1.557 bei 16°. Ausbeute 70 pCt.

Analyse: Ber. Procente: C 73.85, H 7.69.
Gef. » » 74.02, » 8.12.

β-Naphtoxylacetaldehyd, $C_{10}H_7 . O . CH_2 . CH(OH)_2$.

Dargestellt wie der Phenoxylacetaldehyd von Pomeranz[3]). Aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet er feine weisse Nadeln, sehr löslich in Aether, Alkohol, Benzol u. s. w., schwer in Wasser. Schmp. 87°. Reducirt stark Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung; ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 5.88.
Gef. » » 70.40, 70.17, » 6.27, 5.90.

Das Semicarbazon bildet feine weisse, bläulich fluorescirende Krystalle vom Schmp. 182°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.28.
Gef. » » 17.23.

---

[1]) Monathefte 15, 739; diese Berichte 24, 162.

[2]) Ueber Synthesen in der Cumaronreihe; Habilitationsschrift von Dr. R. Stoermer, Rostock, Carl Boldt'sche Hofbuchdruckerei.

[3]) Monatshefte f. Chem. 15, 739.

Das Phenylhydrazon stellt weisse Krystalle vom Schmp. 145° dar, die sich an der Luft bald bräunen und zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.14.
Gef. » » 10.37.

Das Oxim. Voluminöse weisse Kryställchen vom Schmp. 123.5°, löslich in Alkohol und in Alkalien.

Analyse: Ber. Procente: N 6.96.
Gef. » » 7.03.

β-Naphtoxylacetonitril, $C_{10}H_7 . O . CH_2 . CN$,

wurde nach der Methode von Lach[1]) aus dem Oxim durch Essigsäureanhydrid erhalten. Weisse glänzende Blättchen vom Schmp. 72°, leicht löslich in Aether und Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 7.65.
Gef. » » 7.50.

Das β-Naphto-α-furan, $C_{10}H_6 \langle \genfrac{}{}{0pt}{}{O\,(\beta)}{CH\,(\alpha)} \rangle CH$,

wird in folgender Weise erhalten. Ein Theil des Aldehydes wird einer Auflösung von 3 Theilen Chlorzink in 10 Theilen Eisessig zugesetzt und das Gemisch nicht über 10 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Man giesst danach in Wasser und destillirt mit Wasserdämpfen das Naphtofuran ab, das auf diese Weise in farblosen, schönen, silberglänzenden Nadeln erhalten wird vom scharfen Schmp. 60—61° (Hesse 65°). Es löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen schwach violett wird, um schliesslich in Schmutzig-blaugrün überzugehen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O$.
Procente: C 85.71, H 4.76.
Gef. » » 85.75, » 5.04.

Mit Pikrinsäure entsteht ein in rothgelben Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmp. 141°. Dies ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.
Procente: N 11.02.
Gef. » » 10.62.

Dass dieser Körper wirklich das β-Naphto-α-furan darstellt konnte durch seine Synthese aus dem β-Naphtol-α-aldehyd von Kauffmann[2]) nachgewiesen werden, der über das β-Naphtocumarin in dasselbe Furan vom Schmp. 60—61° übergeführt werden konnte.

---

[1]) Diese Berichte 17, 1571. [2]) Diese Berichte 15, 805.

Die dabei erhaltene

$$\beta\text{-Naphtofurancarbonsäure, } C_{10}H_6 \begin{matrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix} C.COOH,$$

bildet weisse Kryställchen vom Schmp. 191—192°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwer in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: C 73.58, H 3.77.
Gef. » » 73.33, » 3.47.

α-Naphtoxylacetal

ist ebenfalls ein Oel vom Sdp. 207—208° bei 18 mm. Spec. Gew. = 1.0698 bei 14°, $n_{(D)}$ = 1.5610 bei 16°.

Analyse: Ber. Procente: C 73.85, H 7.69.
Gef. » » 73.56, » 7.71.

α-Naphtoxylacetaldehyd.

Erstarrt erst allmählich und bildet beim Umkrystallisiren aus Wasser grosse kugelig-strahlige Aggregate. Schmp. 86°.

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 5.88.
Gef. » » 71.00, 70.37, » 6.45, 6.04.

Das Semicarbazon schmilzt bei 149—150°, das Phenylhydrazon ist sehr zersetzlich, das Oxim zeigt den Schmp. 108°.

Das α-Naphtofuran

konnte, im Gegensatz zu Hesse, nicht fest erhalten werden. Es bildet nach unseren Untersuchungen ein schweres, stark lichtbrechendes Oel vom spec. Gewicht 1.1504 bei 14°. Nach der Chlorzinkeisessigmethode wurde dieser Körper allerdings nur in schlechter Ausbeute erhalten, so dass es nicht unmöglich ist, dass das Erstarren durch sehr kleine Unreinigkeiten verhindert wurde, die indess auf die Analysenreinheit anscheinend keinen Einfluss ausübten. Das Furan löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig-dunkelblaugrüner Farbe und röthlicher Fluorescenz.

Analyse: Ber. Procente: C 85.71, H 4.76.
Gef. » » 85.51, » 4.96.

Das Pikrat schmilzt bei 113°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.02.
Gef. » » 10.83.

Synthese des Cumarons aus Phenoxylacetal.

Ein Theil des Phenoxylacetaldehyds wird in dem obigen Chlorzinkeisessiggemisch aufgelöst und damit eben bis zum Sieden erhitzt. Das braunrothe Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und sofort mit Natronlauge übersättigt. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen scheiden sich im Destillat Oeltröpfen aus, die ausgeäthert, getrocknet

und fractionirt werden. Sdp. 172—173°. Der Körper erwies sich nach seinen Reactionen als reines Cumaron.

Analyse: Ber. Procente: C 81.35, H 5.08.
Gef. » » 81.00, » 5.41.

Das Pikrat zeigte den richtigen Schmp. 102°.

Was die Acetalderivate des *p*- und *m*-Kresols anlangt, so sind einige kleine Unterschiede in den Schmelz- resp. Siede-Punkten zwischen den Untersuchungen von Hesse und denen des Hrn. H. Schmidt, der diese Substanzen eingehend erforschte, zu constatiren.

p-Kresoxylacetal, $CH_3 . C_6H_4 . O . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 270° (Hesse 262—263°) aber nicht ganz ohne Zersetzung. Sdp. bei 20 mm 157—158°. Spec. Gewicht = 0.9959 bei 22°.

p-Kresoxylacetaldehydhydrat, $C_7H_7 . O . CH_2 . CH(OH_2)$.

Der Aldehyd geht beim Destilliren im Dampfstrom ölig über, erstarrt dann und schmilzt bei 58° (Hesse 65°).

Analyse: Ber. Procente: C 64.28, H 7.14.
Gef. » » 64.51, » 7.12.

p-Kresoxylacetaldehyd, $C_7H_7 . O . CH_2 . CHO$.

Beim Erhitzen im stark verdünnten Raum verliert das Hydrat Wasser und der Aldehyd siedet dann bei 27 mm bei 126°. Farbloses, süsslich-aromatisch riechendes Oel, sehr hygroskopisch und an der Luft bald wieder zum Hydrat erstarrend.

Analyse: Ber. Procente: C 72.00, H 6.67.
Gef. » » 72.19, » 6.92.

Das *p*-Kresoxylacetaldehydhydrazon.

Feine weisse Nadeln vom Schmp. 111° (Hesse 106°), die sich an der Luft bald röthlich färben.

Analyse: Ber. Procente: N 11.66.
Gef. » » 11.71.[1])

Das Semicarbazon schmilzt bei 177°.

Das *p*-Kresoxylacetaldoxim zeigt die bedeutendste Abweichung im Schmp. gegen die Angaben von Hesse. Schmp. 99° C. (Hesse 68°)[2]).

Analyse: Ber. Procente: N 8.48.
Gef. » » 8,40.

Das Oxim geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das

[1]) Hier liegt wohl versehentlich bei Hesse die Angabe der Analyse einer anderen Substanz vor.

[2]) Vielleicht handelt es sich um Isomere oder es liegt ein Druckfehler vor, wie sich deren in den berechneten Procentzahlen etliche finden.

p-Kresoxylessigsäurenitril, $C_7H_7 . O . CH_2 . CN$

über, das sich aus der Fraction 250—260° beim Abkühlen in grossen breiten Nadeln abscheidet. Schmp. 40° C.

Analyse: Ber. Procente: N 9.52.
Gef. » » 9.70.

m-Kresoxylacetal, $\overset{(3)}{CH_3} . C_6H_4 . \overset{(1)}{O} . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Schwach aromatisch riechendes Oel vom Sdp. 267 — 268° C. (Hesse 262—263°). Spec. Gewicht 0.9728 bei 14° C.

m-Kresoxylacetaldehydhydrat.

Schmp. 57° (Hesse 56°). Stark und durchdringend riechende farblose Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 64.28, H 7.14.
Gef. » » 64.01, » 7.09.

Das Oxim bildet sehr feine, farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 87° (Hesse 82°).

Analyse: Ber. Procente: N 8.48.
Gef. » » 8.61.

Das m-Kresoxylessigsäurenitril.

Gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Nitrilgeruch. Siedepunkt 254°.

Analyse: Ber. Procente: N 9.52.
Gef. » » 9.38.

o-Kresoxylacetal, $\overset{(2)}{CH_3} . C_6H_4 . \overset{(1)}{O} . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Oel von schwach aromatischem Geruch. Sdp. 262°. Spec. Gewicht 0.9928 bei 22°.

o-Kresoxylacetaldehydhydrat

bildet farblose Nadeln vom Schmp. 74°, und zeigt denselben durchdringenden Geruch, wie die Isomeren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_3$.
Procente: C 64.28, H 7.14.
Gef. » » 64.10, » 7.37.

o-Kresoxylacetaldehydsemicarbazon

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 151°.

Analyse: Ber. Procente: N 20.28.
Gef. » » 20.36.

Das Oxim bildet farblose, starre Nadeln vom Schmp. 117°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: N 8.48.
Gef. » » 8.56.

Synthese der drei isomeren Methylcumarone.

Zur Darstellung trägt man zweckmässig ein Theil Acetal in eine Lösung von 3 Theilen Chlorzink in 10 Theilen Eisessig ein und erhitzt kurze Zeit. Die Dauer des Erhitzens ist abhängig von der Beständigkeit des Cumarons. Das Reactionsgemisch übersättigt man sofort mit Natronlauge und destillirt das Methylcumaron im Dampfstrom ab. Aus dem Destillat wird es durch Aether ausgezogen und durch Fractioniren gereinigt. Die Analysen aller drei Methylcumarone liegen leider noch nicht vollständig vor, wohl aber die der zugehörigen Pikrate, doch lassen die Siedepunkte und sonstigen Reactionen keinen Zweifel an ihrer Eigenschaft als Cumarone übrig.

p-Methylcumaron, $\overset{(4)}{CH_3} . C_6H_3 \langle {}^{\overset{(1)}{O}}_{CH} \rangle CH$.

Farbloses Oel von kohlenwasserstoffähnlichem Geruch. Sdp. 197° bis 199°. Färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure schön dunkelrothbraun.

Analyse: Ber. Procente:	C 81.81,	H 6.06.
Gef. »	» 81.58,	» 6.43.

Spec. Gewicht 1.0467 bei 15°. Brechungsindex n = 1.5470 bei 16°. Berechnete Molekularrefraction $\mathfrak{M}$ = 39.11, gef. $\mathfrak{M}$ = 40,02.

Das Pikrat krystallisirt in schönen gelben Nadeln und schmilzt bei 73°.

Analyse: Ber. Procente:	N 11.63.
Gef. »	» 11.52.

Das *m*-Methylcumaron, $\overset{(5)}{CH_3} . C_6H_3 \langle {}^{\overset{(1)}{O}}_{CH} \rangle CH$

ist gleichfalls ölig und unterscheidet sich im Geruch nur wenig von den Isomeren. Sdp. 195—196°. Färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure prachtvoll dunkelviolett. Spec. Gewicht 1.056 bei 16°, Brechungsindex n = 1.5540 bei 16°. Berechnete Molekularrefraction $\mathfrak{M}$ = 39.11, gef. $\mathfrak{M}$ = 40.08.

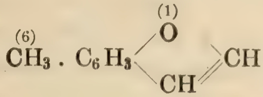
Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 72°.

Analyse: Ber. Procente:	N 11.63.
Gef. »	» 11.74.

Die Bildung des Cumarons aus dem *m*-Kresoxylacetal lässt auch die Bildung eines Isomeren zu. Es wurde deswegen aus dem *m*-Homosalicylaldehyd das zugehörige Cumarin dargestellt und aus diesem das Cumaron, das nun bei 192—193° siedete und ein schon bei 67° schmelzendes Pikrat lieferte.

Analyse: Ber. Procente:	N 11.63.
Gef. »	» 11.55.

Hiernach ist es möglich, dass beim Ringschluss etwas von dem isomeren Methylcumaron entstanden ist, wodurch der Siedepunkt und der Schmelzpunkt des Pikrats etwas modificirt sein dürfte.

o-Methylcumaron, 

Dieser Körper entstand in besserer Ausbeute, als die beiden Isomeren. Farbloses, angenehm riechendes Oel vom Sdp. 190–191°. Brechungsindex n = 1.5525 bei 17°.

Analyse: Ber. Procente: C 81.81, H 6.06.
Gef. » » 81.66, » 6.18.

Das Pikrat schmilzt auffallender Weise höher, als die der Isomeren, nämlich bei 109°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.63.
Gef. » » 11.71.

Acetaläther der Xylenole (gemeinsam mit Herrn Schröder).

Asymmetrisches *o*-Xylenoxylacetal,

$\overset{(1,2)}{(CH_3)_2} . C_6H_3 . \overset{(4)}{O} . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$

bildet ein schwach aromatisch riechendes Oel vom Sdp. 168° bei 20 mm. Spec. Gewicht 0.992 bei 16°.

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 9.24.
Gef. » » 70.46, » 9.06.

a.o-Xylenoxylacetaldehydhydrat.

Bleibt bei der Destillation mit Wasserdämpfen leicht ölig, schmilzt nach dem Erstarren bei 38°. Von intensivem Geruch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Analyse: Ber. Procente: C 65.93, H 7.69.
Gef. » » 65.72, » 7.71.

a.o-Xylenoxylacetaldoxim.

Bildet weisse, geruchlose, Nadeln, löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Schmp. 99°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.82.
Gef. » » 7.84.

Das Phenylhydrazon bildet weissgelbe Blättchen, welche sich an der Luft leicht braunroth färben. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Schmp. 68°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.02.
Gef. » » 10.89.

Das Semicarbazon, $(CH_3)_2.C_6H_3.O.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$ bildet kleine weisse Nädelchen, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Schmp. 187°.

Analyse: Ber. Procente: N 19.00.
Gef. » » 19.05.

Asymmetrisches *m*-Xylenoxylacetal,

$$\overset{(1,3)}{(CH_3)_2} . C_6H_3 . \overset{(4)}{O} . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2.$$

Farbloses, wenig riechendes Oel vom Schmp. 273°. Spec. Gew. 0.995 bei 16°.

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 9.24.
Gef. » » 70.09, » 9.42.

a.m-Xylenoxylacetaldehydhydrat.

Weisse lange Nadeln von starkem Citronengeruch. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Schmp. 62°.

Analyse: Ber. Procente: C 65.93, H 7.69.
Gef. » » 65.23, » 8.01.

Das Oxim bildet weisse, geruchlose Nadeln vom Schmp. 98°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.82.
Gef. » » 7.97.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 91—92°.

Das Semicarbazon bei 116—117°.

p-Xylenoxylacetal, $\overset{(1.4)}{(CH_3)_2} . C_6H_3 . \overset{(2)}{O} . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Siedet bei 278—279° als farbloses Oel. Spec. Gew. 0.972 bei 16°.

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 9.24.
Gef. » » 69.41, » 9.96.

p-Xylenoxylacetaldehydhydrat.

Aromatisch riechende Krystalle vom Schmelzpunkt 63—64°.

Analyse: Ber. Procente: C 65.93, H 7.69.
Gef. » » 65.19, » 8.21.

Das Oxim bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 114°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.82.
Gef. » » 8.10.

Das Semicarbazon schmilzt bei 104°.

p-Aethylphenoxylacetal, $\overset{(1)}{C_2H_5} . C_6H_4 . \overset{(4)}{O} . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$, bildet eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 288—289°, die beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure übergeht in das

p-Aethylphenoxylacetaldehydhydrat.

Weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 49°. Durchdringend nach Citronen riechend.

Analyse: Ber. Procente: C 65.93, H 7.69.
Gef. » » 65.3, » 7.99.

Das daraus erhaltene Oxim schmilzt bei 104°.

Cumarone, $C_{10}H_{10}O$[1]).

m-p-Dimethylcumaron (aus *a-o*-Xylenoxylacetal) bildet ein schwach gelblich gefärbtes Oel vom Siedepunkt 221° und angenehmem aromatischen Geruch. Die stark lichtbrechende Flüssigkeit besitzt das spec. Gew. 1.060 bei 15°.

Brechungsindex = 1.5515 bei 15°.

Berechnete Molekularrefraction: 𝔐 = 43.68.
Gef. » » = 43.97.
Analyse: Ber. Procente: C 82.19, H 6.85.
Gef. » » 82.10, » 6.90.

Das Cumaron färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure bordeaux roth, durch Wasser tritt schwache Grünfärbung ein.

Das Pikrat krystallisirt in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 65—66°, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: N 11.2.
Gef. » » 11.32.

o-p-Dimethylcumaron (aus *a-m*-Xylenoxylacetal) bildet ein stark lichtbrechendes, intensiv riechendes Oel vom Siedepunkt 221—222°. Spec. Gew. 1.036 bei 16°. Brechungsindex = 1.5412 bei 16°

Berechnete Molekularrefraction: 𝔐 = 43.68.
Gef. » » = 44.29.
Analyse: Ber. Procente: C 82.19, H 6.85.
Gef. » » 81.47, » 7.31.

Giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine methylviolette Färbung, die durch Wasser entfärbt wird.

Das in gelben Nadeln krystallisirende Pikrat schmilzt bei 78—79°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.2.
Gef. » » 11.41.

o-m-Dimethylcumaron (aus *p*-Xylenoxylacetal), ist seinen Isomeren sehr ähnlich, siedet aber schon bei 216°. Spec. Gew. = 1.041 bei 16°, Brechungsindex = 1.5490 bei 16°.

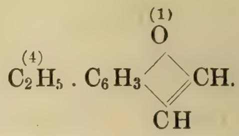
Analyse: Ber. Procente: C 82.19, H 6.85.
Gef. » » 81.65, » 7.13.

Färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure erst violett, später beim Erwärmen tiefblau, durch Wasser tritt Entfärbung ein.

[1]) Ueber die Nomenclatur der höheren Homologen des Cumarons werde ich demnächst Vorschläge zu machen mir erlauben. R. St.

Das Pikrat schmilzt bei 101°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.2.
Gef. » » 11.52.

p-Aethylcumaron, 

Bildet ein stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 217—218°. Es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure bläulich rosa, später schwach blaustichig-roth. Durch Wasser tritt Entfärbung ein.

Pseudocumenoxylacetal, $(CH_3)_3 . C_6H_2 . O . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Entsteht nach Hrn. Schmidt in sehr guter Ausbeute aus Pseudocumenol und bildet eine gelbliche Flüssigkeit von schwachem, angenehmen Geruch. Siedepunkt 290°. Spec. Gew. = 0.9886.

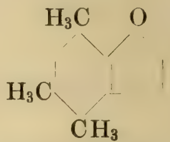
Pseudocumenoxylacetaldehydhydrat.

Geht beim Destilliren mit Wasserdämpfen ölig über und erstarrt nur schwierig. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es feine farblose Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Sehr intensiver Citronengeruch. Schmelzpunkt 81°.

Analyse: Ber. Procente: C 67.34, H 8.16.
Gef. » » 67.10, » 8.18.

Das Aldoxim bildet, aus Wasser umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 110°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.25.
Gef. » » 7.40.

Trimethylcumaron, 

o-m-p-Trimethylcumaron entsteht aus dem Pseudocumenoxylacetal in recht guter Ausbeute. Es siedet bei 236° und bildet ein farbloses Oel, das in der Kältemischung zu federförmigen Krystallen erstarrt, aber schon unterhalb 18° wieder schmilzt. Spec. Gew. = 1.0205 bei 21°, der Brechungsindex = 1.5470 bei 21°.

Berechnete Molekularrefraction: $\mathfrak{M}$ = 50.61.
Gef. » » = 49.73.

Analyse: Ber. Procente: C 82.50, H 7.50.
Gef. » » 82.15, » 7.85.

Das Pikrat krystallisirt in prächtigen orangegelben Nadeln und schmilzt bei 105°.

Analyse: Ber. Procente:	N	10.79.
Gef. »	»	10.50.

Die Arbeit soll noch auf einige andere Phenole, besonders Thymol, Carvacrol u. ähnl. ausgedehnt werden.

Rostock, den 1. Juli 1897.

---

302. R. Stoermer: Weitere Synthesen von Cumaronderivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Anschliessend an die vorhergehende Mittheilung möchte ich noch ganz kurz, um mir ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern, über einige andere neue Bildungsweisen von Cumaronabkömmlingen berichten. Lässt man auf das trockne, in Benzol suspendirte Natriumsalz des Salicylaldehyds 1 Mol. Chloraceton einwirken, so tritt unter Abscheidung von Kochsalz und Austritt von 1 Mol. Wasser Ringschluss ein, und es entsteht α-Acetylcumaron:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\ CHO\end{matrix}\right. + Cl.CH_2.CO.CH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\ CH\end{matrix}\right\rangle C.CO.CH_3 + NaCl + H_2O.$$

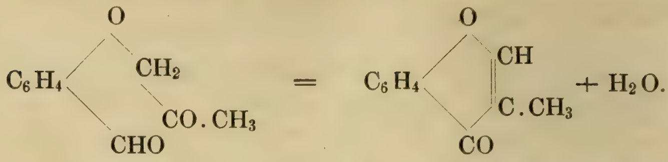
Man destillirt das Benzol auf dem Wasserbade ab und treibt die neue Verbindung mit Wasserdampfen über, die sich schon zum Theil im Kühlrohr in glänzenden, sehr angenehm riechenden Krystallen absetzt. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. Aus Benzol erhält man dicke, derbe Tafeln vom Schmp. 74—75°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2$.

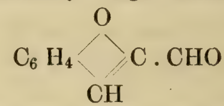
Procente:	C 75.00,	H 5.00.
Gef. »	» 75.18,	» 5.53.

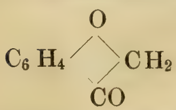
Ein intermediär entstehendes Product liess sich nicht isoliren. Durch Behandeln mit schmelzendem Aetzkali geht das α-Acetylcumaron in Cumaron (Sdp. 173°) und durch Oxydation mit Permanganat in die bekannte Cumarilsäure vom Schmp. 190—191° über, wodurch zugleich bewiesen ist, dass wirklich ein Derivat des Cumarons und

nicht etwa ein Pyronkörper entstanden war, dessen Bildung a priori nicht ausgeschlossen ist:



Auch reagirt das Acetylcumaron leicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, welche Reactionen die Pyrone bekanntlich nicht zeigen, welche in Parastellung zum Sauerstoffatom die Carbonylgruppe enthalten. Die weitere Ausarbeitung dieser Synthese hat Hr. Pollack übernommen.

In ganz analoger Weise scheint der γ-Bromacetessigester und auch der Monochloraldehyd auf Salicylaldehydnatrium zu reagiren. Ich hoffe dadurch zum Cumaroylessigester $C_8H_5O.CO.CH_2.COOC_2H_5$ und zum Benzofurfurol  zu gelangen.

Da, wie in voriger Mittheilung gezeigt, Phenoxylacetale leicht in Cumarone übergehen, so lag es nahe, auch die Phenoxylessigsäure $C_6H_5 . O . CH_2 . COOH$ der Condensation zu unterwerfen. Dahin angestellte Versuche zeigten, dass sich in der That das in letzter Zeit mehrfach erwähnte Ketocumaran oder Cumaranon bilden kann. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht ein Körper über, der den für  von P. Friedländer und J. Neudörfer[1]) angegebenen, charakteristischen, süsslichen Geruch besitzt und auch die eigenthümliche Reaction gegen Fehling'sche Lösung zeigt. Ich gedenke diese Versuche mit *p*- und *m*-substituirten Phenolen, sowie mit höheren Halogenfettsäuren, welche ja substituirte Phenoxylfettsäuren bilden müssen, fortzusetzen und bitte die Fachgenossen, mir die hier skizzirten Gebiete auf einige Zeit zu überlassen.

Rostock, den 1. Juli 1897.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1077.

303. Franz Kunckell: Ueber einige halogenisirte Ketone.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Im März d. J. habe ich an dieser Stelle kurz über einige halo- genisirte Ketone berichtet. Ich habe meine Untersuchungen auf liesem Gebiet, wie schon damals angekündigt, weiter ausgedehnt und in zu folgenden Resultaten gelangt.

Chlormethyl-*o*-xylylketon, $ClCH_2 . CO . C_6H_3(CH_3)_2$ 1 . 2.

Dieses Chlorketon erhielt ich ebenso, wie seine isomeren Ver- bindungen[1]), in Form weisser Nadeln, die bei 73—74° schmelzen und n Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Analyse:	Ber. Procente:	Cl	19.45.
	Gef. »	»	19.23.

Chlormethylpseudocumylketon, $ClCH_2 . CO . C_6H_2(CH_3)_3$, ildet weisse, derbe Blättchen, schmilzt bei 76° und löst sich leicht n Alkohol und Aether.

Analyse:	Ber. Procente:	Cl	18.07.
	Gef. »	»	17.90.

hlormethylpentamethylphenylketon, $ClCH_2 . CO . C_6(CH_3)_5$, rystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 110° und ist leicht löslich n Alkohol und Aether.

Analyse:	Ber. Procente:	Cl	15.81.
	Gef. »	»	15.61.

Auf S. 577 der Berichte d. J. habe ich über ein Bromketon be- ichtet, welches ich durch Bromiren des reinen *p*-Tolylmethylketons rhalten hatte. Damals habe ich schon bewiesen, dass das Bromatom n die Seitenkette getreten ist, habe aber nicht näher untersucht, elche der beiden Methylgruppen, das Bromatom aufgenommen hat. um Beweise habe ich Bromacetylbromid auf Toluol einwirken lassen nd zwar unter denselben Bedingungen, wie ich bei den Chlorpro- ucten berichtet habe. Auf diese Weise erhielt ich genau dasselbe 'roduct, wie ehemals durch Bromiren des Tolylmethylketons, nämlich as Brommethyl-*p*-Tolylketon ($BrCH_2 . CO . C_6H_4 . CH_3$) in langen lättern vom Schmp. 49—51°. Auf andere Art und Weise werde h nächstens denselben Beweis bringen.

In ähnlicher Weise wie das Chloracetylchlorid habe ich das romacetylbromid auf die verschiedensten aromatischen Verbindungen inwirken lassen und berichte hierüber vorläufig Folgendes:

---

[1]) Diese Berichte 30, 577.

Brommethylpseudocumylketon, $BrCH_2 . CO . C_6H_2(CH_3)_3$.

Lässt man ein Gemisch von 1 Mol. Pseudocumol und $1^1/_2$ Mol. Bromacetylbromid tropfenweise zu trockenem Schwefelkohlenstoff fliessen, in welchem ebensoviel Aluminiumchlorid suspendirt ist, wie Bromacetylbromid angewendet wurde, so entwickelt sich unter Braunfärbung der Lösung, viel Bromwasserstoffsäure. Nach 4-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist das ganze Aluminiumchlorid gelöst und die Säureentwickelung nur noch gering. Jetzt giesst man die dunkle, dickflüssige Masse in viel kaltes Wasser, schüttelt einige Male tüchtig durch, giesst das Wasser ab und wiederholt diese Operation noch 2 Mal. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erstarrt beim Abkühlen die ganze Masse; diese kann man leicht durch Aufstreichen auf Thonplatten von anhaftendem Pseudocumol befreien. Aus Alkohol krystallisirt bilden sich weisse, säulenförmige Krystalle, die bei 56° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Br 33.19.
Gef. » » 33.02.

Brommethylpentaäthylphenylketon, $BrCH_2 . CO . C_6(C_2H_5)_5$.

Diese Verbindung wurde aus Pentaäthylbenzol auf dieselbe Weise, wie die vorgenannte Substanz erhalten. Sie bildet kleine weisse Nadeln, schmilzt bei 86° und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: Br 23.59.
Gef. » » 23.36.

Die Schmelzpunkte aller bisher erhaltenen Bromverbindungen dieser Art liegen unter denen der analogen Chlorverbindungen. Auch diese Bromketone reizen die Schleimhäute heftig und besitzen bedeutend mehr Krystallisationsvermögen, als die Chlorverbindungen. Eine eingehendere Abhandlung über dieses Gebiet werde ich bald geben.

Rostock, den 1. Juli 1897.

304. Franz Kunckell und Friedrich Johannsen: Ueber die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Aether.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Verdünnt man ein Gemisch von 50 g Phenol und 60 g Chloracetylchlorid mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen Schwefelkohlenstoff, giebt portionsweise 50 g Aluminiumchlorid hinzu und giesst, nachdem die Entwickelung von Salzsäure aufgehört hat, die dunkelbraune Flüssigkeit in Eiswasser, so scheidet sich eine graue Krystallmasse aus

us wenig Alkohol krystallisirt blieben weisse Krystallblättchen vom ·hmp. 45°. Der Schmelzpunkt und das Verhalten der Verbindung gaben, dass sich hier der von Prevost[1]) dargestellte Chloressigurephenylester gebildet hatte.

Zu einer anderen Verbindung gelangt man, wenn man die dop-·lten Mengen von Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid anwendet ıd im Uebrigen wie oben verfährt. Hier bildet sich ein Chlorethylketon des

$$\text{Chloressigsäurephenylesters, } C_6H_4<^{O.OC.CH_2Cl \quad 1}_{CO.CH_2Cl \quad 4},$$

ıd zwar tritt der Chloracetylrest in die Parastellung. Dieses Keton ·hmilzt bei 104°, löst sich leicht in Chloroform und krystallisirt aus lkohol in weissen Nadeln.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte *p*-Oxybenzoëiure.

Ueber die Verseifung und über Derivate dieser Verbindung weren wir später berichten.

$$p\text{-Chlormethylanisylketon, } C_6H_4<^{OCH_3}_{CO.CH_2Cl}.$$

15 g Anisol und 22.5 g Chloracetylchlorid wurden mit Schwefelohlenstoff verdünnt und hierzu 22.5 g pulverisirtes Aluminiumchlorid egeben. Bald theilte sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, die obere othgelb gefärbt, die untere dunkelroth. Die dunkelrothe, dickflüssige Iasse mit Wasser zersetzt, hinterliess eine graue bröckliche Masse, us der durch Umkrystallisiren mit Alkohol centimeterlange, weisse Nadeln erhalten wurden, die bei 102° schmelzen.

Analyse:	Ber. Procente:	Cl	19.24.
	Gef. »	»	19.16.

Bei der Oxydation dieser Verbindung mit Permanganat bildete ich Anissäure (Schmp. 184°).

Das Dichlormethylanisyldiketon (Di-Chloracetyl-Anisol),

$$C_6H_3<^{OCH_3}_{(CO.CH_2Cl)_2},$$

ildet sich leicht auf die angegebene Weise, wenn man die doppelte Menge Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid, wie bei der Darstellung des *p*-Chlormethylanisylketons vorgeschrieben, anwendet. Das rohe Reactionsproduct kocht man öfters mit Thierkohle aus und rhält alsdann das reine Diketon aus Alkohol in weissen Nadeln. Schmp. 106°.

Analyse:	Ber. Procente:	Cl 27.20,	C 50.57,	H 3.83.
	Gef. »	» 27.04,	» 50.30,	» 3.96.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 4, 379.

Die Stellung der Chloracetylreste konnte vorläufig noch nicl ermittelt werden, denn selbst sehr verdünnte Permanganatlösun rief Zersetzung hervor.

Chlormethyl-*p*-bromanisylketon, $C_6H_3\underset{p}{Br}<^{OCH_3}_{CO.CH_2Cl}$.

Dieses Keton erhält man leicht in weissen Nadeln vom Schm 94°, wenn man vom *p*-Anisol ausgehend die Reaction so vor sic gehen lässt, wie beim Chlormethylanisylketon angegeben ist.

Analyse: Ber. Procente:	124.58	Halogensilber	= 43.83 pCt.	Br . Cl.
Gef.	»	124.46	»	= 43.36	»	»

Dichlormethylphenetyldiketon (Di-Chloracetyl-Phenetol),

$$C_6H_3<^{OC_2H_5}_{(CO.CH_2Cl)_2}.$$

15 g Phenetol, 20 g Chloracetylchlorid mit Schwefelkohlensto verdünnt und mit 45 g Aluminiumchlorid versetzt, liefern nach Um krystallisiren aus Alkohol weisse Blättchen, die bei 108° schmelze und nach den Analysen das Diketon vorstellen.

Analyse: Ber. Procente:	Cl 25.81,	C 52.34,	H 4.34.
Gef. »	» 25.82,	» 52.15,	» —

Die Verbindung ist löslich in Alkohol und Aether. Auch hie führte die Oxydation mit Permanganat nicht zu dem gewünschte Ziele.

Die Untersuchung, die wir uns hierdurch reserviren möchten wird fortgesetzt und soll auf eine Reihe anderer Phenole ausgedehn werden.

Rostock, den 1. Juli 1897.

---

305. F. Mylius und R. Funk: Ueber die Löslichkeit einige leicht löslicher Salze in Wasser bei 18°.

[Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

Studien über die Löslichkeit der Salze I.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Unter den Eigenschaften, welche die Metallsalze charakterisiren nimmt die Löslichkeit in Wasser eine hervorragende Stelle ein Während man früher vielfach annahm, dass dieselbe für jedes Säure derivat einen bestimmten Werth besitzt, hat sich jetzt die Erkenntnis Bahn gebrochen, dass die Löslichkeit mit den Molekularzuständen und namentlich auch mit dem Krystallwassergehalt der Salze stark veränderlich ist, so dass jeder Modification eine besondere Löslich-

›it zukommt. Dies macht eine Durchsichtung und Vervollständigung ›s älteren Beobachtungsmaterials nothwendig.

Die Reichsanstalt beabsichtigt, die Löslichkeit der anorganischen etallsalze in Wasser für 18° in einer statistischen Uebersicht zu- ımmenzustellen. Der Anfang dazu ist durch eine Mittheilung ge- acht worden, welche der Präsident der genannten Behörde[1]) kürz- ›h der Berliner Akademie vorgelegt hat. Soweit die Werthe für e Löslichkeit nicht den eigenen Forschungen des Verfassers oder ›uen Bestimmungen in der Reichsanstalt ihren Ursprung verdanken, nd sie der Litteratur entnommen; diese hat sich vielfach als lücken- ıft erwiesen. Das Chemische Laboratorium der Reichsanstalt ist it der Aufgabe betraut worden, diese Lücken durch Experimental- ıtersuchungen nach Möglichkeit auszufüllen. Ueber den Fortschritt ›r chemischen Untersuchung soll in einzelnen Mittheilungen berichtet erden.

Der Gegenstand der gegenwärtigen Mittheilung ist die Löslichkeit niger leicht löslicher Salze, welche bisher nicht mit genügender :cherheit bestimmt war. Die Fehler werden sich meist innerhalb pCt halten. Die Löslichkeit wurde in der Weise bestimmt, dass e fein gepulverten Salze mit Wasser bei 18° wenigstens eine Stunde ng geschüttelt wurden, worauf man den Ueberschuss des Salzes bei ›r gleichen Temperatur sich absetzen liess, die geklärte Flüssigkeit it Hülfe einer Pipette entfernte, zur Wägung brachte und sie der nalyse unterwarf, was in vielen Fällen durch blosses Eindampfen ›schehen konnte. Die benutzten Präparate waren zum Theil aus ›m Handel bezogen, zum Theil im Laboratorium gewonnen worden. er Grad der Reinheit war derartig, dass nur Spuren von fremden toffen vorhanden waren, welche die Löslichkeit nach unserer An- cht kaum beeinflussen konnten. Bei den specifischen Gewichten ınn die dritte Decimale noch als richtig gelten.

Die von uns erhaltenen Werthe[2]) sind aus der folgenden Zusammen- ellung (Tabelle I) zu ersehen, in welcher die Löslichkeit a) durch ·ewichtsprocente der Lösung an wasserfreiem Salz, b) durch die von)0 ccm Wasser aufgelöste Gewichtsmenge des Salzes, c) durch das ıolekulare Verhältniss von Wasser zu wasserfreiem Salz in der ösung ausgedrückt ist; nach den letzteren Werthen sind die Salze in ne Reihe geordnet; um dies ohne Inconsequenz ausführen zu können, ıussten bei den Salzen mit einwerthigen Componenten Doppelmoleküle

[1]) F. Kohlrausch, Sitzungsberichte der Akademie zu Berlin 1897 S. 90.

[2]) Sowohl die Bestimmung der Löslichkeit als diejenige der specifischen ewichte wurde in allen Fällen doppelt ausgeführt; die beiden erhaltenen 'erthe weichen von einander nur wenig ab; in der Tabelle ist jedesmal das ittel der erhaltenen Werthe verzeichnet.

in Anrechnung gebracht werden, also $(KFl)_2$, $(LiClO_3)_2$ u. s. w. Die grösste Löslichkeit unter den angeführten Salzen kommt dem Lithiumchlorat zu.

Tabelle I. Löslichkeit der wasserfreien Salze.

No.	Salz	Stabiler Zustand neben der Lösung bei 18°	Spec. Gew. der gesättigt. Lösung	a Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz	b Salzmenge in g, gelöst in 100 g Wasser
1	Lithiumchlorat	$(LiClO_3)_2$	1.815	75.8	313.5
2	Calciumchlorat	$Ca(ClO_3)_2 + 2 H_2O$	1.729	64	177.8
3	Lithiumchromat	$LiCrO_4 + 2 H_2O$	1.574	52.6	110.9
4	Zinkchlorat	$Zn(ClO_3)_2 + 6 H_2O$	1.914	65	186.2
5	Kaliumfluorid	$(KFl)_2 + 4 H_2O$	1.502	48	92.3
6	Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2 + 4 H_2O$	1.548	54.8	121.2
7	Magnesiumchlorat	$Mg(ClO_3)_2 + 6 H_2O$	1.594	56.3	128.6
8	Zinknitrat [1]	$Zn(NO_3)_2 + 6 H_2O$	1.664	53.9	116.9
9	Strontiumchlorat	$Sr(ClO_3)_2$	1.839	63.6	174.9
10	Lithiumbromat	$(LiBrO_3)_2$	1.833	60.4	153.7
11	Magnesiumbromid	$MgBr_2 + 6 H_2O$	1.655	50.8	103.4
12	Magnesiumjodid [2]	$MgJ_2 + 8 H_2O$	1.909	59.7	148
13	Magnesiumnitrat	$Mg(NO_3)_2 + 6 H_2O$	1.384	43.1	75.7
14	Magnesiumchromat	$MgCrO_4 + 7 H_2O$	1.422	42	72.3
15	Bleichlorat	$Pb(ClO_3)_2 + H_2O$	1.947	60.2	151.3
16	Natriumchromat	$Na_2CrO_4 + 10 H_2O$	1.409	38.1	61.4
17	Lithiumjodat	$(LiJO_3)_2$	1.568	44.6	80.3
18	Natriumfluorid	$(NaFl)_2$	1.044	4.3	4.4
19	Magnesiumjodat	$Mg(JO_3)_2 + 4 H_2O$	1.078	6.44	6.88
20	Calciumjodat	$Ca(JO_3)_2 + 6 H_2O$	1	0.25	0.25
21	Lithiumfluorid	$(LiFl)_2$	1.003	0.27	0.27

Auf die Feststellung des Hydratzustandes der mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Salze ist besondere Sorgfalt verwendet worden. Die angegebenen Formeln entsprechen, soweit wir es bis jetzt übersehen können, Systemen, welche bei 18° stabil sind. Um hier eine Controlle zu üben, überliess man nach der Löslichkeitsbestimmung das Gemisch von Salzpulver und Lösung bei Zimmertemperatur ein Vierteljahr lang sich selber, worauf die Zusammensetzung des festen Salzes nochmals festgestellt wurde. Hierbei ergab es sich, dass für einige sehr leicht lösliche Salze, insbesondere für die Chlorate des Lithiums und Strontiums, der stabile Zustand bei 18° dem Anhydrid ent-

[1]) Von Herrn Dr. Dietz beobachtet.

[2]) Die Lösung enthielt etwas freies Jod.

pricht, mithin die ebenfalls bekannten Hydrate[1]) dauernd vermuthich nur bei niedrigeren Temperaturen bestehen können[2]); die meisten on uns angeführten Salze treten aber neben ihrer Lösung bei 18° ds stabile Hydrate auf.

Die in Tabelle I verzeichnete Löslichkeit bezieht sich auf die vasserfreien Salze, welche nicht immer identisch mit den zur Lösung verwendeten Substanzen, sondern häufig Bestandtheile lerselben sind.

Soll der Anordnung die Löslichkeit der mit den Lösungen im Gleichgewicht stehenden »Chemischen Individuen« zu Grunde gelegt werden, so wird die Reihenfolge der Salze etwas verschoben. Die nachstehende Tabelle ist geordnet nach der Anzahl von Wassermolekülen, welche zur Ueberführung eines (meist hydratischen) Salzmoleküls in den flüssigen Zustand nothwendig ist; die Zusammenstellung enthält zugleich eine Angabe über das Verhalten der Verbindungen bei dem Erwärmen für sich, und es ist erkennbar, dass im Ganzen die leicht im Krystallwasser schmelzenden Salze auch die leicht löslichen sind, ohne dass dies jedoch, wie man weiss, bei dem strengeren Vergleich in den einzelnen Fällen zutrifft.

Da das Gegentheil nicht bewiesen ist, so wollen wir auch den Gesichtspunkt zur Geltung bringen, dass die Salze im gelösten Zustande mit Wasser chemisch verbunden seien, und zwar wenigstens mit derjenigen Menge, welche im krystallisirten Hydrat vorhanden ist. In diesem Sinne mag es erlaubt sein, das Krystallwasser in Procenten des gesamten Lösungswassers auszudrücken; die letzte Columne enthält die entsprechenden Werthe. Wie man sieht, beträgt das »chemisch gebundene« Wasser bei den meisten der angeführten Fälle mehr, als die Menge Wasser, welche die Verflüssigung herbeigeführt hat; die gesättigten Lösungen der krystallwasserreichen Salze erscheinen daher im Wesentlichen als geschmolzene Salzhydrate; der Ueberschuss des Wassers hat dazu gedient, die Schmelztemperatur (die Krystallisationstemperatur) auf 18° herabzudrücken[3]).

[1]) Rammelsberg schreibt die Formeln für das Lithiumchlorat und -Jodat $LiClO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ und $LiJO_3 + \frac{1}{2} H_2O$. Wir fanden in den Jodatkrystallen kein Wasser und in dem Chlorat weit weniger als $\frac{1}{2}$ Mol., und sind der Ansicht, dass hier Anhydride vorliegen, der Wassergehalt der Substanz also auf anhaftende oder eingeschlossene Mutterlauge zurückzuführen ist (für das Chlorat in Uebereinstimmung mit Retgers, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 449).

[2]) Ostwald hat dieselben Thatsachen kürzlich bei dem Natriumchlorat beobachtet (Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 300).

[3]) Vergl. auch Nernst, Theoret. Chemie 394.

Tabelle II. Löslichkeit der Salzindividuen.

No.	Salz	Zustand angen. Molekül	Verhalten in der Wärme. Schmelzpunkt	Anzahl der Wassermoleküle, durch welche 1 Mol. krystallisirtes Salz gelöst wird	Krysta wasser pCt. d Lösung wasse
1	Zinkchlorat	$Zn(ClO_3)_2 + 6H_2O$	60⁰	1	87
2	Magnesiumchlorat	$Mg(ClO_3)_2 + 6H_2O$	40⁰	2.2	74
3	Magnesiumjodid	$MgJ_2 + 8H_2O$	c. 45⁰	2.4	77
4	Zinknitrat	$Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$	36.4⁰	3	67
5	Kaliumfluorid	$(KFl)_2 + 4H_2O$	c. 46⁰	3	57
6	Lithiumchlorat	$(LiClO_3)_2$	125⁰	3.2	0
7	Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$	44⁰	3.4	54
8	Magnesiumbromid	$MgBr_2 + 6H_2O$	c. 165⁰	3.9	61
9	Magnesiumchromat	$MgCrO_4 + 7H_2O$	part. unt. 100⁰	4	64
10	Calciumchlorat	$Ca(ClO_3)_2 + 2H_2O$	dgl.	4.5	31
11	Natriumchromat	$Na_2CrO_4 + 10H_2O$	24⁰	4.6	69
12	Lithiumchromat	$Li_2CrO_4 + 2H_2O$	c. 185⁰	4.7	30
13	Magnesiumnitrat	$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$	c. 94⁰	4.8	56
14	Strontiumchlorat	$Sr(ClO_3)_2$	schmilzt nicht	9.3	0
15	Lithiumbromat	$(LiBrO_3)_2$	»	9.8	0
16	Bleichlorat	$Pb(ClO_3)_2 + H_2O$	»	12.7	7.3
17	Lithiumjodat	$(LiJO_3)_2$	»	25.2	0
18	Natriumfluorid	$(NaFl)_2$	»	105	0
19	Magnesiumjodat	$Mg(JO_3)_2 + 4H_2O$	»	288	1.4
20	Calciumjodat	$Ca(JO_3)_2 + 6H_2O$	»	862	0.7
21	Lithiumfluorid	$(LiFl)_2$	»	1038	0

Die noch streitige Frage, ob das in der Lösung vorhandene »chemisch gebundene« Wasser noch mehr beträgt als das »Krystallwasser«, soll hier nicht erörtert werden. Für diese Frage würde die Auffindung wasserreicherer Hydrate nicht gleichgültig sein. Die Prüfung auf derartige, bei niedrigen Temperaturen bestehende Hydratzustände der Salze ist nicht immer leicht; die Geschichte der Kryohydrate zeigt, wie vorsichtig man hier zu Werke gehen muss. Zu den Anzeichen, welche dem Beobachter die Existenz wasserreicher Hydrate möglich erscheinen lassen, gehört, wie es scheint, die Fähigkeit, bei Temperaturerniedrigung übersättigte Lösungen zu liefern. Bei der Mehrzahl der angeführten Salze lassen sich Uebersättigungserscheinungen leicht feststellen. Bei dem Lithium- und Strontium-Chlorat und dem Lithiumbromat erscheinen sie selbstverständlich, da diese Salze ausser im wasserfreien Zustande bereits als Hydrate mit 1 resp. 3 Mol. Krystallwasser bekannt sind. Aber auch die Lösungen von Calciumchlorat, Lithiumchromat etc. lassen sich rasch auf —20⁰ abkühlen, ohne Abscheidung von Krystallen zu zeigen; man darf daher wohl auch bei diesen Salzen wasserreichere Hydrate vermuthen. Bei dem Bleichlorat kann man bei niedriger Temperatur öfters das

Auftreten cubischer Krystalle beobachten, welche bei dem geringsten Anstoss trübe werden und in das prismatische Salz mit 1 Mol. Wasser übergehen, sodass sie für die Analyse nicht isolirt werden konnten.

Mehr Interesse bieten für diese Mittheilung Salzhydrate von grösserer Beständigkeit, bei welchen es zweifelhaft ist, ob sie bei 18° stabil sind. Ueber derartige Modificationen haben wir bei einigen Jodaten speciellere Beobachtungen gemacht.

Magnesiumjodat.

Magnesiumjodat löst sich nach Serullas sehr schwer, nach Berzelius in 9.4 Theilen, nach Ditte sehr leicht in Wasser; der Widerspruch konnte nur durch ein näheres Eingehen auf die Löslichkeitserscheinungen aufgeklärt werden.

Man kennt das wasserfreie Salz und ausserdem das Hydrat mit $4 H_2O$, welches sich bei langsamem Abkühlen einer warm gesättigten Lösung in monoklinen Krystallen abscheidet. Die Analyse gab uns 15.9, die Berechnung 16.1 pCt. Wasser.

Das Magnesiumjodat bietet ein sehr lehrreiches Beispiel für Uebersättigungserscheinungen. Dampft man die warme Lösung schnell in einer Porzellanschaale ein, so erhält man einen honigdicken Firniss, welcher, ohne dass Krystallbildung eintritt, bis zur glasartigen Beschaffenheit eintrocknen kann. Kühlt man aber die übersättigte Lösung auf 0° ab und regt die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstabe an, so scheidet sich das Magnesiumjodat in der Form eines bis jetzt noch nicht beschriebenen wasserreichen Hydrates ab; dasselbe bildet durchsichtige, an der Luft verwitternde Pyramiden, welche treppenartig aus rhombischen Tafeln aufgebaut sind.

Die Bestimmung des Krystallwassers[1]) ergab:

Versuch					Theorie	
I	II	III	IV	V	für $10 H_2O$	für $11 H_2O$
32.13	32.44	32.74	33.7	33.84	32.49	34.61 pCt.

Die Krystalle des Hydrates $Mg(JO_3)_2 + 10 H_2O$, schmelzen, in kleiner Menge erwärmt, gegen 50° zu einer klaren Flüssigkeit, welche, rasch auf 0° abgekühlt, syrupdick, aber nicht freiwillig fest wird[2]); durch Reiben mit einem Glasstabe oder Berührung mit einem Kryställchen kann man die Masse aber leicht wieder zu $Mg(JO_3)_2 + 10 H_2O$

[1]) Das Trocknen der Substanz für die Analyse geschah durch wiederholtes Pressen zwischen Filtrirpapier, um die Verwitterung zu vermeiden; da die Art der Krystallisation den Einschluss von Mutterlauge sehr begünstigt, so können die etwas höheren Werthe IV und V nicht auffallen.

[2]) Dies ist der »metastabile Zustand«, welchen Ostwald kürzlich (Zeitschrift f. physik. Chem. 22, 289) eingehend beschrieben hat.

erstarren lassen. Einige Secunden auf der Schmelztemperatur oder längere Zeit bei Zimmertemperatur gehalten wird die Flüssigkeit andererseits unter Wärmeentwickelung trübe und breiartig durch Abscheidung des wasserärmeren Hydrates:

$$Mg(JO_3)_2, 10H_2O = Mg(JO_3)_2, 4H_2O + 6H_2O.$$

Die Verwitterung der Krystalle an der Luft geschieht ebenfalls im Sinne dieser Gleichung; für die Krystallwasserbestimmung wurde davon Gebrauch gemacht; das endgiltige Trocknen geschah bei 80°, wo das wasserärmere Hydrat noch beständig ist.

Das neue Hydrat unterscheidet sich von dem wasserärmeren Salze durch eine starke Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur; wir ermittelten folgende Werthe.

Die gesättigte Lösung der Substanz $Mg(JO_3)_2 + 10H_2O$ enthält:

bei	0°	20°	30°	35°	50° (Schmp.)
	3.1	10.2	17.4	21.9	67.5 pCt. wasserfreies Salz.

Die gesättigte Lösung der Substanz $Mg(JO_3)_2 + 4H_2O$ enthält:

bei	0°	10°	20°	35°	63°	100°
	6.8	6.4	7.7	8.9	12.6	19.3 pCt. wasserfreies Salz.

Wie man aus der beigefügten Curvenzeichnung Fig. 1 sieht, liegt der Uebergangspunkt beider Hydrate bei etwa 13°; bei 18° ist mithin

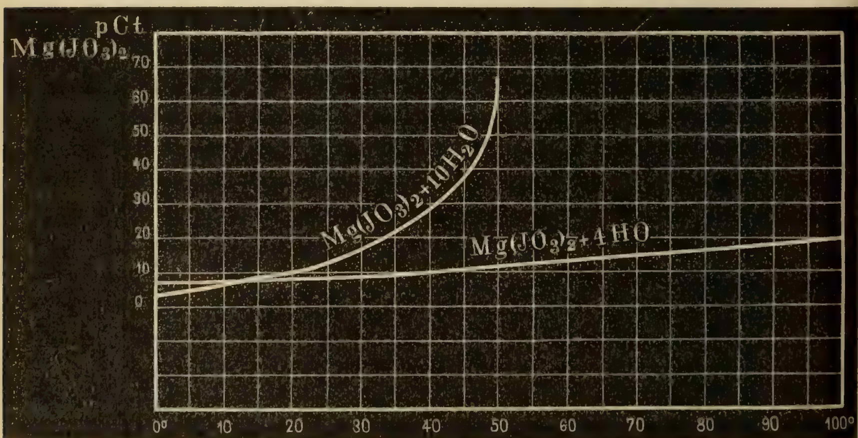


Fig. 1.

das Salz mit 10 Mol. Wasser das labile, das mit $4H_2O$ das stabile. Trotzdem lässt sich das wasserreichere Hydrat bei Zimmertemperatur in geschlossenem Gefässe ohne merkliche Veränderung monatelang aufbewahren; ist es aber sorglos bereitet, so bemerkt man schon nach einer Woche ein Verderben der Krystalle, nämlich den Zerfall in das wasserärmere Hydrat und dessen Lösung.

Modificationen von Magnesiumjodat mit noch geringerem Wassergehalt bilden sich als mikrokrystallinische Niederschläge bei dem Ueberhitzen gesättigter Lösungen; dieselben sind von uns nicht weiter untersucht worden. Werden diese Niederschläge bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zusammengebracht, so erscheinen sie darin, ebenso wie das wasserfreie Salz (entsprechend den Literaturangaben), »unlöslich«, thatsächlich findet dabei aber ein langsamer Uebergang in den hydratischen Zustand statt, und nach einigen Stunden oder Tagen ist eine völlige Auflösung erfolgt. Da sonach das wasserfreie Salz in Berührung mit kaltem Wasser nicht existirt, so kann man eine gesättigte Lösung desselben bei 18° auch nicht herstellen.

Zinkjodat.

Bei der so häufig auftretenden Aehnlichkeit zwischen Magnesiumsalzen und Zinksalzen hatten wir gehofft, die mit der vorerwähnten Verbindung gemachten Erfahrungen auf das Zinkjodat übertragen zu können, bei welchem die Uebersättigungserscheinungen besonders auffallend sind.

Das Zinkjodat, $Zn(JO_3)_2 + 2 H_2O$, bedarf nach Rammelsberg 114 Theile Wasser zu seiner Auflösung, gehört also bereits zu den schwerer löslichen Salzen. Man sollte denken, das Salz müsste sogleich zur Abscheidung gelangen, wenn Lösungen von Zinkchlorid und Natriumjodat vermischt werden. Dies geschieht jedoch nicht; mag die Mischung auch noch so concentrirt sein (beispielsweise 30 pCt. Zinkjodid enthalten), so ist eine Störung der Homogenität in der Kälte nicht wahrnehmbar; erst im Verlaufe vieler Stunden scheidet sich das schwerlösliche Zinkjodat in grösseren Krystallen ab. Erwärmt man aber die Mischung, so entsteht in wenigen Secunden ein dicker Krystallbrei, welcher von den plötzlich ausgeschiedenen Kryställchen des Zinksalzes gebildet wird.

Das Suchen nach einem wasserreichen Hydrate, dessen grössere Löslichkeit uns die beobachteten Erscheinungen verständlich gemacht haben würde, ist vergeblich gewesen; selbst unterhalb 0° hat sich kein derartiges Hydrat isoliren lassen; wohl trat Abscheidung krystallisirter Massen ein, aber dieselben enthielten kein Zinkjodat. Verwendet man an Stelle von Zinkchlorid Zinksulfat, so erhält man in dem Auftreten von krystallisirtem Natriumsulfat einen Beweis von dem Eintritt der gewünschten Reaction, aber das Zinkjodat bleibt in Lösung. Der Erfolg war derselbe, als man an Stelle von Natriumjodat freie Jodsäure im Ueberschuss anwandte.

Obwohl demgemäss die Existenz eines wasserreichen Hydrates im krystallisirten Zustande nicht nachgewiesen werden konnte, wird man zugeben müssen, dass das Zinkjodat ausser in der schwer lös-

lichen Form noch in einer ganz leicht löslichen Modification existirt, etwa so wie man sie bei dem Magnesiumjodat zwischen 40 und 50° beobachtet.

Calciumjodat.

Nach Gay-Lussac's Angaben enthält die gesättigte Lösung des Calciumjodates bei 18° 0.22 pCt., bei 100° 0.98 pCt. des Salzes; es erschien zweifelhaft, auf welche Modification sich diese Angabe bezieht. Rammelsberg[1]) hat ein Hydrat mit $6 H_2O$, Ditte[2]) ein solches mit $4 H_2O$ beobachtet; ausserdem kennt man die Substanz $Ca(JO_3)_2 + H_2O$, welche bei dem Erwärmen der Krystalle auf 100° zurückbleibt. Die Verbindung $Ca(JO_3)_2 + 6 H_2O$ ist mit grosser Leichtigkeit in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten; wir fanden den Wassergehalt zu 21.3 pCt., während die angegebene Formel 21.6 pCt. erfordert. Vergeblich haben wir uns aber bemüht, das Hydrat mit $4 H_2O$ zu gewinnen. Unter den von Ditte angegebenen Bedingungen (Erkalten einer heissen Mischung von Calciumnitrat- und Natriumjodat-Lösung) erhielten wir Substanzen, welche in ihrem Wassergehalt erheblich schwankten.

Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Theorie für $4 H_2O$.
4.3	18.6	20.9 pCt.	15.6 pCt.

Wir halten diese Substanzen für Gemenge und sind der Ansicht, dass die Existenz des Hydrates $Ca(JO_3)_2 + 4 H_2O$ nicht sicher begründet ist.

Suspendirt man das Hydrat $Ca(JO_3)_2 + 6 H_2O$ in Wasser und erwärmt die Mischung zum Sieden, so ist eine deutliche Umbildung bemerkbar. An die Stelle der prismatisch ausgebildeten Krystalle ist ein Haufwerk kleiner polyëdrischer Krystalle getreten, welche dem Hydrat $Ca(JO_3)_2 + H_2O$ angehören; der Krystallwassergehalt wurde gefunden zu 4.2 pCt., er berechnet sich zu 4.4 pCt. der Substanz.

Von dem wasserreichen Hydrat $Ca(JO_3)_2 + 6 H_2O$ ausgehend erhielten wir für die Löslichkeit folgende Werthe:

Die gesättigte Lösung enthielt

bei	0°	10°	18°	30°	40°	50°	54°	60°	
	0.1	0.17	0.25	0.42	0.61	0.89	1.04	1.36	pCt. wasserfreies Salz.

Als man von dem wasserarmen Hydrat $Ca(JO_3)_2 + H_2O$ ausging, enthielt die gesättigte Lösung

bei	21°	35°	40°	45°	50°	60°	80°	100°	
	0.37	0.48	0.52	0.54	0.59	0.65	0.79	0.94	pCt. wasserfreies Salz.

---

[1]) Rammelsberg, Neueste Forschung 71.

[2]) Ditte, Recherch. sur l'acide jodique Par. 1870, 66.

Bei 60° sind also die beiden Werthe für die Löslichkeit des Calciumjodates um etwa 50 pCt. von einander verschieden.

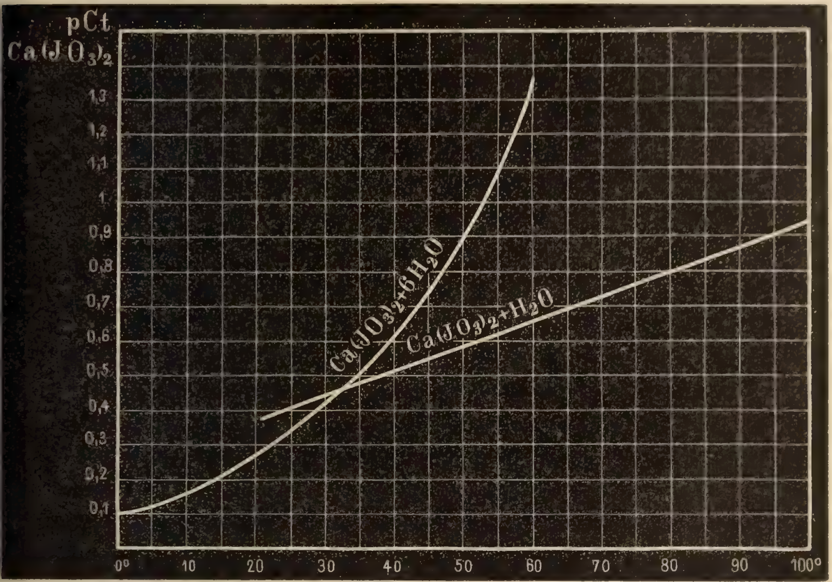


Fig. 2.

Wie man aus der Zeichnung Fig. 2 ersieht, liegt der Schnittpunkt beider Löslichkeitscurven bei etwa 32°; bei 18° ist die wasserreiche Modification im Gegensatz zu der wasserarmen stabil, während die letztere sich mit ihrer Lösung im labilen Gleichgewicht befindet, da sie daraus Krystallwasser aufzunehmen vermag.

Ueber die Bedingungen, unter welchen das wasserfreie Calciumjodat neben seiner gesättigten Lösung existirt, liegen keine genügenden Beobachtungen vor.

Charlottenburg, den 12. Juni 1897.

Berichtigung.

Jahrgang 30, Heft 11, S. 1356, Z. 28 v. o. lies: **Lanser, Th.** statt Lauser, Theodor.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 12. Juli 1897.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung ihr Mitglied

Pieter Cornelis Plugge,

Professor der Pharmacie und Toxicologie an der Universität Groningen und Director des pharmaceutischen Universitäts-Laboratoriums, durch den Tod verloren hat. Ueber seinen Lebensgang sind von befreundeter Seite die folgenden Mittheilungen eingegangen:

Geboren am 12. April 1847 zu Middelburg, erwarb Plugge 1868 das Apotheker-Diplom. Im Jahre 1872 ertheilte ihm die medicinische Facultät der Universität Amsterdam für seine Arbeit »Ueber den Werth der Carbolsäure als Desinfectionsmittel« die goldene Medaille. Von der Physiologie angezogen, wandte er sich für die nächsten Jahre von der Pharmacie ab und war als Assistent am physiologischen Institut der Universität Groningen thätig; hier promovirte er 1876 auf Grund einer Dissertation über Photochemie. In demselben Jahre nahm er eine Aufforderung der japanischen Regierung an, die Stelle eines Adviseurs am Ministerium (Abtheilung für medicinische Polizei) und eines Vorstehers des chemischen Laboratoriums (Shiyakejio) in Tokio zu bekleiden. 1878 kehrte er in sein Vaterland zurück, einem Rufe als Professor der Pharmacie an die Universität Groningen folgend. Dieser Stellung ist er — als Lehrer von seinen Schülern hoch geachtet — stets treu geblieben; einen Ruf nach Leiden lehnte er im Jahre 1890 ab. Im April dieses Jahres reiste er nach Buitenzorg (Java), um Untersuchungen der indischen Flora auf Heilmittel anzustellen; dort ist er am 30. Juni plötzlich gestorben.

Eine grössere literarische Arbeit des Verstorbenen ist in deutscher Uebersetzung von Schär unter dem Titel: »Die wichtigsten Heilmittel in ihrer wechselnden Zusammensetzung und pharmacodynamischen Wirkung« erschienen. In Würdigung dieses Werkes ernannte ihn die Universität Utrecht 1886 bei dem 250-jährigen Jubiläum der Universität zum Ehrendoctor.

Sehr zahlreich sind Plugge's Experimental-Untersuchungen, welche grösstentheils dem Gebiete der Toxicologie angehören und die Absonderung der Gifte aus pflanzlichen Producten, namentlich aber ihre physiologische Prüfung zum Ziele haben. Zwei Giftstoffe haben ihn besonders vielfach beschäftigt — das Andrometoxin und Cytisin. Ersteres — ein stickstofffreier, krystallisirbarer Stoff — wurde von Plugge einerseits und von Eykman andererseits fast gleichzeitig als Bestandtheil der Andromeda japonica entdeckt; Plugge stellte dann ausgedehnte Untersuchungen über die Verbreitung des Andrometoxins in der Familie der Ericaceen an; auch gelang es ihm nachzuweisen, dass der aus den Blüthen von Rhododendron ponticum gesammelte Honig seine Giftigkeit einem Gehalt von Andrometoxin verdankt. Ebenso systematisch verfolgte er das Vorkommen des von Husemann und Marmé entdeckten Alkaloïds Cytisin in den Papilionaceen; diesem Gegenstande ist auch seine letzte, erst vor wenigen Monaten im Archiv der Pharmacie veröffentlichte Arbeit gewidmet.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Herrn Professor N. Zelinsky aus Moskau.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn.:

Schulthess, Dr. O., St. Fons;
Lingg, F.,
Reden, U. v.,
Heinke, J. L.,
Wolfs, H.,
Auden, H.,
Braren, W.,
Hauser, M.,
Jacobi, A., } Tübingen;
Kippenberg, Dr. H., Charlottenburg;
Rademacher, Dr. F., Blackley;
Trompetter, C.,
Hischmann, M.,
Hoffmann, P., } Rostock;
Best, F.,
Hardt, K.,
Witzel, H.,
Colloseus, H., } Erlangen;
Haber, L., Wien;
Koch, Prof. J. A., Heidelberg;
Lanser, Th.,
Österreich, H., } Zürich.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Oppenheimer, Max, Schillerstr. 5 II, München (durch A. Einhorn und W. Koenigs);

Frank-Kamenetzki, Albert, Werderplatz 49 III, Frankenstein, Wilhelm, Belfortstr. 9, } Karlsruhe (durch C. Engler und A. Kronstein);

Herter, Dr. C. O., 819 Madison Avenue, New York City (durch H. L. Wells und H. L. Wheeler);

Ruschhaupt, Walther, Plöck 64, Heidelberg (durch H. Erb und E. Knoevenagel).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

197. Helfenberger Annalen, 1896. Herausggbn. von Karl Dieterich. Berlin 1897.
878. Moissan, Henri. Der elektrische Ofen. Uebersetzt von Theodor Zettel. Berlin 1897.
879. Schorlemmer's Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen oder der organischen Chemie. Fortgesetzt von J. W. Brühl. 3. Aufl. Bearbeitet gemeinschaftlich mit Ossian Aschan. Braunschweig 1897.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	A. Pinner.

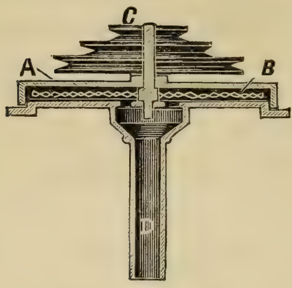
Mittheilungen.

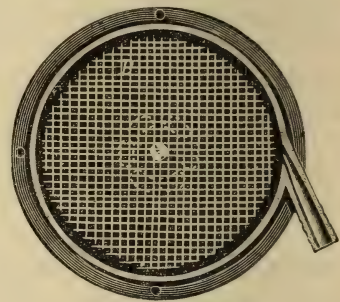
306. H. Tryller: Eine neue Laboratoriumsturbine.

[Eingegangen am 1. Juli. Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Diese neue Turbine ist ursprünglich nur für Privatzwecke construirt worden und nicht in der Absicht, einen der Rabe'schen Turbine überlegenen Apparat zu schaffen; erst nachdem ich Gelegenheit gehabt hatte, dieselbe bei Versuchen im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Charlottenburg andauernd zu benutzen, und sich herausgestellt hatte, dass sie besser arbeitet, als die ältere Construction beschloss ich die Veröffentlichung. Das Neue an dieser Maschine ist, dass die Kraftentfaltung nicht durch den Stoss des Wassers gegen ein Schaufelrad bewirkt wird, sondern lediglich durch Reibung desselben an einer Scheibe von Drahtnetz. Die Einrichtung ist folgende:

A ist ein cylinderförmiges Gehäuse von 100 mm Durchmesser, das jedoch nur 5 mm hoch ist. Der Hohlraum desselben wird fast vollständig ausgefüllt von einer Scheibe *B*, die aus einer doppelten Lage von gewöhnlichem Eisendrahtnetz, wie solches im Laboratorium benutzt wird, hergestellt ist. Sie sitzt auf der Welle *C* fest, ist mit





dieser leicht drehbar und vertritt die Stelle des Schaufelrades. Wie bei der alten Turbine fliesst das Wasser an der Peripherie in tangentialer Richtung zu, die Abflussöffnung befindet sich jedoch nicht wiederum an der Peripherie, sondern im Centrum; um die Achse herum sind nämlich Oeffnungen angebracht, durch die das Wasser in das Rohr *D* gelangen und abfliessen kann. Um jedoch diese Oeffnungen zu erreichen, ist das Wasser gezwungen, spiralförmige Bahnen zu beschreiben, und indem es sich so gewissermaassen strudelförmig bewegt, fliesst es durch den engen Zwischenraum zwischen Drahtnetzscheibe und Gehäuse, findet an der Scheibe einen grossen Reibungswiderstand und zwingt diese dadurch, sich zu drehen. Die Drehung wird natürlich durch die Achse nach aussen zur Riemenscheibe fortgeleitet. Das Abflussrohr dient zugleich zum Befestigen der Turbine; man versieht es, wie üblich, mit einem Schlauch, der nicht enger sein darf, als das Rohr und zweckmässig 1 m lang gewählt wird.

Ich habe die Turbine während des Gebrauches und auch durch besondere Versuche mit Hülfe eines Prony'schen Zaumes mit der Rabe'schen verglichen und nachstehende Resultate erhalten:

Die Rabe'sche Turbine arbeitet eigentlich nur bei grossem Wasserverbrauch gut; in diesem Falle macht sie jedoch viel Lärm und wird durch die Wasserstösse so stark erschüttert, dass der Riemen sehr leicht abspringt. Die neue Turbine läuft jedoch vollkommen stossfrei, also ohne Erschütterung; ein Abspringen des Riemens findet daher nur ausnahmsweise statt. Dabei macht sie weniger Geräusch, da sie nur bei starker Belastung ein Zischen wie eine Luftpumpe hervorbringt, bei schwacher Beanspruchung aber geräuschlos geht.

Ferner hat die Vergleichung ergeben, dass die Rabe'sche Turbine mit Hülfe des Wasserhahns nur in engen Grenzen regulirbar ist, da

bei theilweiser Absperrung des Wassers die Leistung sehr schnell abnimmt und der Gang stockend und unzuverlässig wird. Demgegenüber lässt sich der Gang der neuen Turbine sehr gut auf diese Weise reguliren und behält die einmal angenommene Geschwindigkeit, constanten Wasserdruck vorausgesetzt, unverändert bei. Ich habe häufig bei einer Umlaufszahl des Rührers von etwa 4000 in der Minute die Maschine stundenlang ohne Aufsicht gelassen, ohne dass eine Störung vorgekommen wäre. Die bessere Regulirbarkeit und grössere Zuverlässigkeit dürften die Hauptvorzüge der neuen Construction sein. Der Wasserverbrauch ist ebenfalls geringer.

Die Turbine, für die gesetzlicher Schutz nachgesucht ist, wird von der Firma M. Kaehler & Martini, Berlin, angefertigt.

---

307. C. Liebermann und H. Voswinckel: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs. (II.)[1]

[Vorgetragen in der Sitzung am 28. Juni von Herrn Liebermann.]

Ueber die Constitution der Cochenille- und der Coccin-Säure.

Diesen beiden Säuren, welche wir bei der Oxydation des Cochenillefarbstoffs mit Kaliumpersulfat erhalten hatten, haben wir in unserer vorläufigen Mittheilung die Formeln $C_{10}H_8O_7$ bezw. $C_9H_8O_5$ gegeben, diese aber noch mit einem Fragezeichen versehen, weil trotzdem sich die Formeln leicht als Kresoltri- bezw. -dicarbonsäure deuten liessen, die Zusammensetzung der Calciumsalze noch einige Zweifel in dieser Hinsicht übrig gelassen hatte. Unsere weitere Untersuchung hat jetzt nicht allein diese Formeln und ihre vermuthete Deutung vollständig bestätigt, sondern uns auch gestattet, durch successiven Abbau der Cochenillesäure die Constitution und Stellungen dieser Säuren vollständig aufzuklären.

Einigen Aufenthalt bereiteten uns die Salze der Cochenillesäure, je mehr derselben wir untersuchten, durch ihren zu niedrigen Metallgehalt, auch wenn sie bei ziemlich hoher Temperatur (130—140°) bis zu vollständiger Gewichtsconstanz getrocknet worden waren. Dies liess uns anfänglich sogar vermuthen, dass die Cochenillesäure bei der Salzbildung in kochender Lösung einen Theil ihrer Kohlensäure verlieren möchte, und veranlasste uns mehrfach, aus den Salzen die Säure zu regeneriren und zu analysiren. Diese Analysen sowie die Eigenschaften zeigten aber, dass die Cochenillesäure unverändert geblieben war:

---

[1]) 1. Mitth. diese Berichte 30, 688.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_7$.

Procente: C 50.00, H 3.33

Gef. » » 50.51, 50.06, » 3.55, 3.69.

Aus der vollständigen Analyse einzelner Salze ergab sich, dass die Salze trotz hohen Trocknens noch wasserhaltig sind. Dies trifft selbst für das tagelang bei 75° getrocknete und gewichtsconstante Silbersalz — für das höheres Trocknen wegen Missfarbigwerdens unzulässig ist — zu; bei 180° verloren aber endlich das Calcium- und Baryum-Salz den letzten Rest von Wasser und gaben bei der Analyse scharf stimmende Zahlen.

Bei der sog. »Oxyuvitinsäure«, von der weiter unten gezeigt werden wird, dass sie mit unserer »Coccinsäure« identisch ist, haben schon ihre Entdecker Oppenheim und Pfaff[1]) auf die schwere Austreibbarkeit des Krystallwassers hingewiesen.

Interessant ist, dass unsere Salze bei dem Trocknen einen ganz bestimmten Wassergehalt behalten:

das Silbersalz bei 75° $C_{10}H_5O_7Ag_3 + H_2O$,

» Calciumsalz » 130° $(C_{10}H_5O_7)_2Ca_3 + 7\,H_2O$,

» Baryumsalz » 130° $(C_{10}H_5O_7)_2Ba_3 + 2\,H_2O$.

Ferner haben wir die Tribromkresotinsäure näher untersucht, deren Entstehung bei der Behandlung der Cochenillesäure mit Bromwasser wir bereits in unserer vorläufigen Notiz mitgetheilt haben[2]). Durch Natriumamalgam wird sie, wenn auch sehr langsam, resubstituirt und liefert dabei die Kresotinsäure vom Schmelzpunkt 210°. Da sämmtliche zehn, theoretisch möglichen Kresotinsäuren bekannt sind, so lässt sie sich leicht identificiren, zumal nur eine derselben einen so hohen Schmelzpunkt (angegeben 208°) besitzt. Dies ist die 1.3.5-Kretosinsäure, von der auch die Nitrococcussäure abstammt. In dieser Stellung müssen sich daher das Methyl, Hydroxyl und eins der Carboxyle auch in der Cochenillesäure befinden. Die Kretosinsäure giebt mit Eisenchlorid keine Rothfärbung.

Dieselbe Kretosinsäure erhält man auch directer aus Cochenillesäure durch einen anderen Abbau, nämlich bei 2—3-stündigem Erhitzen der Cochenillesäure mit Wasser auf 200—210° durch Kohlensäureabspaltung.

Da die als Nebenproduct bei der Cochenillesäuregewinnung in wechselnden Mengen[3]) auftretende Coccinsäure die Zusammensetzung einer Kresoldicarbonsäure besitzt, so lag die Vermuthung nahe, dass

---

[1]) Diese Berichte 7, 932.

[2]) Die dort gemachte Angabe, dass Tribromkresotinsäure mit Eisenchlorid eine Rothviolettfärbung gäbe, beruht auf einer Verwechslung. Mit Eisenchlorid giebt sie nur eine gelbliche Trübung.

[3]) Bei einigen Darstellungen von Cochenillesäure erhielten wir gar keine Coccinsäure.

dieselbe ihre Entstehung der Abspaltung eines Carboxyls aus der Cochenillesäure verdankt, und dass man durch gelinderen Abbau auch zu dieser Säure gelangen könnte. Dies bestätigte der Versuch, indem Cochenillesäure, 1 Stunde mit Wasser auf 170° erhitzt, unter Kohlensäureabspaltung diese Säure neben Kretosinsäure ergab, von der sie leicht trennbar ist.

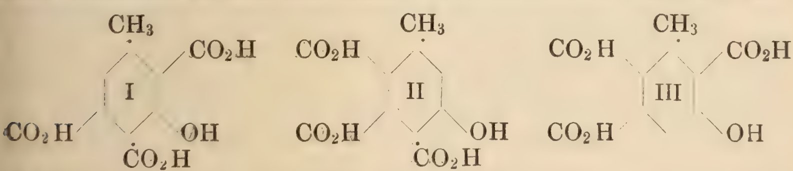
Durch ihren hohen Schmelzpunkt (290°), ihre relative Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit ist diese Säure gut charakterisirt und leicht mit der »Oxyuvitinsäure« von Oppenheim und Pfaff zu identificiren. Letztere Säure haben wir nach diesen Autoren auch dargestellt und direct mit unserer Coccinsäure verglichen und identisch befunden. Auch die Stellungen dieser Säure müssen also in der Cochenillesäure in gleicher Weise besetzt sein.

Endlich glückte es uns, die Cochenillesäure noch in anderer Weise abzubauen und so zu einer isomeren Coccinsäure zu gelangen, die wir als β-Coccinsäure bezeichnen wollen, während die vorhergehende Säure fernerhin als α-Coccinsäure bezeichnet werden mag.

Zur β-Coccinsäure gelangten wir auf folgendem Wege. Cochenillesäure wird mehrmals hintereinander sublimirt, oder solange wenig über ihrem Schmelzpunkt geschmolzen, bis das Schäumen und jede Blasenentwickelung aufhören. Dabei entweicht, namentlich zuerst, Wasser und dann Kohlensäure. Das Product ist das Anhydrid (s. den experimentellen Theil) einer Dicarbonsäure, welches durch längeres Kochen mit Wasser in die zugehörige zweibasische β-Coccinsäure (Schmp. 163° — 164°) übergeht. Letztere Säure giebt mit Eisenchlorid keine Rothfärbung. Mit Resorcin giebt sie die Fluoresceïnreaction.

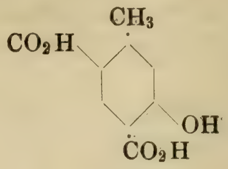
Mit vorstehenden Daten kann man nun die specielle Constitution aller genannten Säuren ermitteln, namentlich wenn man noch die rothviolette Eisenreaction als Kennzeichen einer Orthostellung von Hydroxyl zu Carboxyl, und den Eintritt der Fluoresceïnreaction beim Verschmelzen der Säuren mit Resorcin als Kennzeichen der benachbarten Stellung zweier Carboxyle hinzunimmt.

Von den 3 Formeln, die für eine von der 1.3.5-Kresotinsäure sich ableitende Kresoltricarbonsäure (Cochenillesäure) möglich sind:

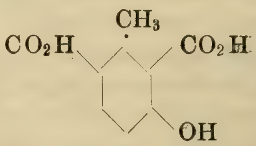


ist Formel I dadurch ausgeschlossen, dass sie durch Abspaltung einer Carboxylgruppe nicht zu einer 2-basischen Säure führen kann, die keine Nachbarstellung von $CO_2H : OH$ besitzt, wie dies wegen der mangelnden Eisenchloridfärbung für die β-Coccinsäure der Fall ist.

Von den beiden übrigbleibenden wird die Formel III ausgeschlossen, wenn man für die »Oxyuvitinsäure« (α-Coccinsäure) die gegenwärtig wohl allgemein angenommene Formel:

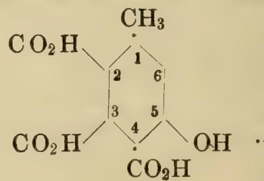


gelten lässt, welche aus Formel III nicht entstehen kann. Diese Formel der Oxyuvitinsäure von Oppenheim und Pfaff folgt mit ziemlicher Sicherheit aus der von diesen Chemikern bewerkstelligten Synthese aus Chloroform, Essigester (bezw. Acetessigester) und Natriumalkoholat. Allenfalls liesse sich aus dieser Synthese allerdings noch die Formel:



begründen, welche ebenso wie die vorhergehende, auch den Eigenschaften der Coccinsäure, mit Eisenchlorid eine violettrothe Lösung, mit Resorcin kein Fluoresceïn zu geben, entsprechen würde. Doch erscheint die letztere Formel für Oxyuvitinsäure jedenfalls weitaus unwahrscheinlicher, als die bisher übliche.

Danach entspricht die Cochenillesäure der Formel II:

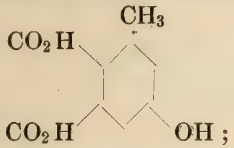


sie ist eine Homooxyhemimellithsäure. Aus ihr wird bei der Spaltung zu Kresotinsäure Carboxyl 2 und 4, bei der Bildung der β-Coccinsäure Carboxyl 4 abgespalten, während die beiden benachbarten Carboxyle 2 und 3 Anhydrid bilden; bei der Entstehung der Oxyuvitinsäure (α-Coccinsäure) endlich wird Carboxyl 3 abgespalten.

Letztere Abspaltung ist allerdings etwas auffällig, da die zum Hydroxyl in *m*-Stellung befindlichen Carboxylgruppen in der Regel, und so auch hier bei den übrigen Spaltungen, am festesten sitzen. Die α-Coccinsäurespaltung scheint übrigens auch von besonderen Verhältnissen abhängig zu sein, da wir sie auch aus Cochenillesäure und Wasser nicht allemal gleichmässig erhalten haben. Ihrer Constitution

nach kann sie übrigens kein Zwischenglied der Spaltung von Cochenillesäure zu Kresotinsäure sein. Diese Verhältnisse beabsichtigen wir durch directe Spaltung der Oxyuvitinsäure näher aufzuklären, sobald wir grössere Mengen dieser Säure dargestellt haben werden.

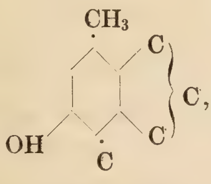
β-Coccinsäure besitzt die Constitutionsformel:



sie ist wohl die bromfreie Substanz zu der von Will und Leymann[1]) aus Bromcarmin erhaltenen Bibrommethyloxyphtalsäure.

Zur Constitution des Cochenillefarbstoffs.

Von den drei ältest-berühmten Farbstoffen, Indigo, Alizarin und Cochenille haben die beiden ersteren längst ihre Erledigung durch volle Synthese gefunden; die Aufklärung der Constitution des Cochenillefarbstoffs müssen wir uns dagegen Atom für Atom erobern. Durch die Auffindung der Nitrococcussäure (Warren de la Rue und H. Müller), ihre Spaltung und Erkennung als Trinitrokresotinsäure (Liebermann und van Dorp) und deren Synthese (Kostanecki und Niementowski) war man bis zur Kenntniss der Functionen von 8 C- und einem O-Atom, sowie einer Anzahl von H-Atomen gelangt. Will und Leymann's Auffindung der Bibromoxyhomophtalsäure und der Bibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure erweiterte diese Kenntniss auf 9 und 10 Kohlenstoffatome. Unsere Auffindung der Cochenillesäure ergiebt die Anordnung von 11 C-Atomen in folgender Weise:



wobei der einzeln geschriebene Kohlenstoff einer der Seitenketten angehört, mit der ihn das Zeichen { verbindet. Falls, entsprechend der Ansicht mehrerer Autoren (v. Miller und Rohde; Schunck und Marchlewski), die Formel $C_{11}H_{12}O_6$ das Molekül des Carminroths richtig wiedergiebt, so wäre demnach hiermit die Anordnung sämmtlicher C-Atome bekannt.

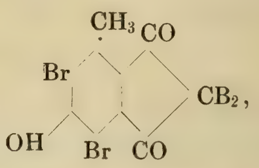
Aus Betrachtungen über die von Will und Leyman erhaltenen α- und β-Bromcarmine haben vor nicht langer Zeit v. Miller und Rohde[2]) weitgehende Schlüsse auf die Constitution der Bromcarmine

---

[1]) Diese Ber. 18, 3180. [2]) Diese Berichte 26, 2647.

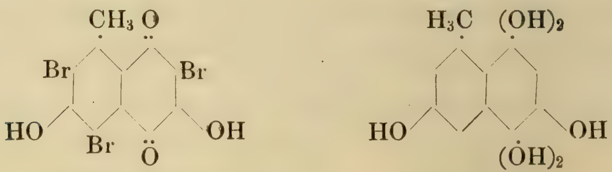
und des Cochenillefarbstoffs zu ziehen versucht, nachdem es ihnen gelungen war, β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ mittels Bromwasser durch eine Säure $C_{11}H_6Br_4O_5$ hindurch in α-Bromcarmin $C_{10}H_4Br_4O_3$ überzuführen.

Mit ihrer Auffassung des α-Bromcarmins als eines Diketohydrindens, etwa



kann man sich wohl einverstanden erklären.

Weiter schliessen sie dann aus dieser Constitution des α-Bromcarmins, indem sie sich auf die von Zincke und dessen Schülern bewerkstelligten Uebergänge von halogenirten Naphtochinon- in desgleichen Indon-Abkömmlinge stützen, auf die Constitution des β-Bromcarmins und des Carminroths als Naphtochinonderivate. Nach ihnen ist β-Bromcarmin Tribromdioxymethylnaphtochinon, Carminroth selber ein noch zwei Moleküle Constitutionswasser enthaltendes Dioxymethylnaphtochinon:



β-Bromcarmin — Carminroth

nach v. Miller und Rohde.

Letztere Formulirung benutzen auch Schunck und Marchlewski[1]) für ein von ihnen dargestelltes Anilid des Carminroths.

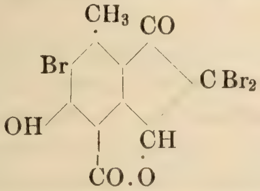
Die eben angeführte Auffassung des β-Bromcarmins und Carminroths folgt für uns keineswegs, wie v. Miller und Rohde meinen, mit Nothwendigkeit aus den von ihnen ermittelten Thatsachen. Vielmehr ist die Formulirung dieser Verbindungen als Naphtochinonderivate, so lange man ihnen eine Formel mit 11 Kohlenstoffatomen beilegt, nach unserer Entdeckung der Cochenillesäure unzulässig, da die von uns nachgewiesene Vertheilung der 11 C-Atome die Combination zu einem Naphtalinkern ausschliesst.

---

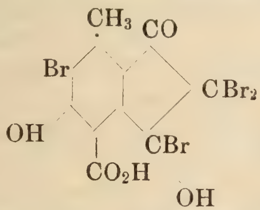
[1]) Diese Berichte 27, 2979.

Die Formeln von v. Miller und Rhode betrachten wir um so mehr als widerlegt[1]), als man zur Erklärung des α-Bromcarmins als Ketohydrindenderivat die Naphtalinformulirung des β-Bromcarmins und Carminroths gar nicht braucht. Man gelangt vielmehr weit leichter zum Ziel, wenn man diese Verbindungen bereits schon selbst als Ketoindene betrachtet.

Nimmt man die von v. Miller und Rohde vorgeschlagene obige Formulirung des α-Bromcarmins zum Ausgangspunkt, so kann β-Bromcarmin sowohl seiner Zusammensetzung wie seinem Verhalten nach wohl eine Carboxylverbindung desselben Baues, z. B.:



sein. Eine derartige Verbindung würde mit grösster Leichtigkeit mit Bromwasser durch Aufnahme von Wasser und Substitution in erster Phase in die von v. Miller und Rohde aufgefundene Säure $C_{11}H_6Br_4O_5$ übergehen, welcher die Constitution:

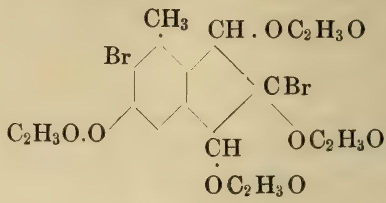


zukäme und würde dann in zweiter Phase leicht α-Bromcarmin der oben angeführten Formel bilden können.

Dem von v. Miller und Rohde dargestellten Tetraacetylreductionsproduct des β-Bromcarmins, welchem dieselben eine grosse Be-

[1]) Auch die Ansicht von v. Miller und Rohde möchte ich gelegentlich hier zurückweisen, dass der von ihnen supponirten Naphtalinabstammung des Carminroths wegen, der s. Z. von van Dorp und mir aus Ruficoccin mit Zinkstaub erhaltene Kohlenwasserstoff kein Anthracenderivat sein könne. Ich bemerke hierzu, das Ruficoccin und Carminroth ganz verschieden gebaute Verbindungen, dass Ruficoccin offenbar ein Kohlenstoffcondensationsproduct des Carminroths ist, bei dessen Bildung nach van Dorp's und meiner Ansicht erst die Anthracengrundlage des Carminroths entsteht. v. Miller und Rohde citiren allerdings Fürth (diese Berichte 16, 2169), welcher aus »Carmin« denselben Kohlenwasserstoff erhalten haben will, wie van Dorp und ich aus Ruficoccin. Von welcher Beweiskraft die Arbeit von Fürth ist, geht aber am besten schon allein daraus hervor, dass derselbe auch Cochenille — das Thier selbst!! — über Zinkstaub zu destilliren versuchte, um den Kohlenwasserstoff aus dem Farbstoff zu erhalten! Liebermann.

deutung für ihre Speculationen beilegen, können wir eine solche nicht zuerkennen; eventuell könnte diese Verbindung wohl auch, nahezu mit der ermittelten Zusammensetzung, nach obiger Formel des β-Bromcarmins etwa als:



gedeutet werden.

Was die Formel des Carminroths $C_{11}H_{12}O_6$ anbelangt, so sind auch wir der Ansicht, dass dieselbe bereits manche Wahrscheinlichkeit für sich hat. Zu den zahlreichen auf diese Formel leidlich stimmenden älteren und neueren Analysen verschiedener Chemiker könnten wir sogar noch die Analyse einer von uns aus Carminsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig bereiteten, schön gelben Acetylverbindung hinzufügen, welche auf ein tetraacetylirtes Product der obigen Carminrothformel stimmen würde:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8(C_2H_3O)_4O_6$.

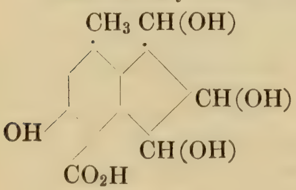
Procente: C 55.88, H 4.90.

Gef. » » 55.02, » 4.91.

Dennoch mahnt die Geschichte der Farbstoffliteratur hier zu grösster Zurückhaltung. Beispielsweise würde eine Formel $C_{22}H_{22}O_{12}$ fast dieselben Zahlen erfordern; die Formel könnte aber auch noch in mancher Richtung anders sein.

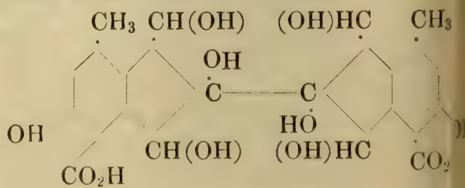
Wir würden daher die folgenden Betrachtungen über die mögliche Constitution und ev. Synthesen des Cochenillefarbstoffes noch nicht gemacht haben, wenn sie sich nicht an die Widerlegung der v. Miller und Rohde'schen Formulirung des Carminroths als Naphtochinonderivats eng anschlössen und zugleich auf v. Miller und Rohde's Auffassung des α-Bromcarmins als Diketohydrindenderivat weiterbauten.

Wenn das Carminroth nach Obigem auch ein Naphtochinonderivat nicht sein kann, so kann es doch sehr wohl ein Hydrindenderivat oder Bishydrindenderivat sein z. B. nach den Formeln:



$C_{11}H_{12}O_6$

oder



$C_{22}H_{22}O_{12}$

Wir bemerken dabei aber ausdrücklich, dass wir uns keineswegs auf die vorstehenden Formeln festzulegen wünschen, deren Mangel-

die chromogenen Gruppe vielleicht nicht deutlich genug erkennen zu lassen u. A., uns nicht entgeht[1]). Bezüglich des Farbigseins könnte allerdings vielleicht die Hydrindengruppe ihre besonderen Eigenthümlichkeiten haben.

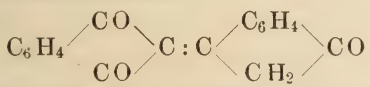
Schunck und Marchlewski's Beobachtungen am Carminanilid würden auch obige Formeln gerecht werden.

Für den Fall der Richtigkeit der Carminformeln $C_{11}H_{12}O_6$ bezw. $C_{22}H_{22}O_{12}$ gewinnt die Annahme der Hydrindenabstammung in Verbindung mit unserer Auffindung der Cochenillesäure aber doch noch eine erhöhte Bedeutung, indem sich dann die Aussicht einer möglichen Synthese des Carminroths eröffnet.

W. Wislicenus und Kötzle[2]) haben bekanntlich gezeigt, dass man das Diketohydrinden $C_6H_4<{CO \atop CO}>CH_2$ sehr leicht synthetisch aus Phtalsäureester und Essigester nach der Gleichung:

$$C_6H_4<{CO_2R \atop CO_2R} + CH_3.CO_2R + Na_2 = H_2 + 2\,C_2H_5ONa + C_6H_4<{CO \atop CO}>CH_2$$

darstellen kann. Diese Substanz könnte nach Obigem die Muttersubstanz des Cochenillefarbstoffs sein. Ferner fanden die genannten Chemiker, dass Diketohydrinden mit grösster Leichtigkeit in ein Condensationsproduct, wahrscheinlich



übergeht, welches die merkwürdige Eigenschaft besitzt, sich mit rother Farbe in verdünntem kaltem Alkali zu lösen (vielleicht in der tautomeren Form) und aus schwach saurem Bade Wolle roth zu färben. An einem von Hrn. cand. Fr. Ephraim nach Wislicenus' Vorschrift freundlichst für uns dargestellten Präparate dieser Verbindung haben wir festgestellt, dass der Farbenton der alkalischen Lösung entfernt an Cochenille erinnert. Ein Beizenfarbstoff ist die Verbindung von Wislicenus und Kötzle natürlich nicht. Ueberhaupt scheint die Diketohydrindengruppe recht farbbildend zu sein, da auch das Phenyldiketohydrinden, $C_6H_4<{CO \atop CO}>CH.C_6H_5$ von Nathanson[3]) rothe, das

[1]) Vielleicht enthält aber auch der bisher analysirte Cochenillefarbstoff noch theilweise die Leukoverbindung beigemischt und giebt daher bei der Analyse zu viel Wasserstoff. In diesem Falle liesse sich die chromogene Gruppe leicht formuliren. Einwände ähnlicher Art wie die obigen lässt übrigens auch die v. Miller und Rohde'sche Auffassung des Carminroths zu.

[2]) Ann. d. Chem. **246**, 347 und **252**, 72.

[3]) Diese Berichte **26**, 2576. Die heisse wässrige Lösung des Phenyldiketohydrindens, von dem ich eine Probe Hrn. Prof. S. Gabriel verdanke, färbt Wolle orangefarben.

Methyldiketohydrinden und das Bisdiketohydrinden desselben Chemikers granatrothe bezw. violette Alkalisalze liefern.

Vielleicht liegt hier ein Fingerzeig vor, wie man zu synthetischen Versuchen in der Cochenillegruppe übergehen kann, indem man die Reactionen vom Phtalsäureester auf den Cochenillesäureester überträgt, und ev. auch den Essigester geeignet variirt. Mit Versuchen in dieser Richtung sind wir beschäftigt.

Experimentelles.

Salze der Cochenillesäure.

Cochenillesaures Silber, $C_{10}H_5O_7Ag_3 + H_2O$. Fällt als weisser Niederschlag, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Nach dem Auswaschen des Silbernitrats mit Wasser wird letzteres durch Alkohol, dieser durch Aether verdrängt. Verschiedene Darstellungen, im Exsiccator oder längere oder kürzere Zeit bei 75° getrocknet, gaben stets dieselbe Zusammensetzung des Salzes mit 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5O_7Ag_3 + H_2O$.

Procente: Ag 55.57, C 20.93, H 1.21.

Gef. » » 55.57, 55.58, 55.81, 55.45, » 21.79, 21.46, » 1.52, 1.33.

Cochenillesaures Calcium. Giesst man eine kalte, nicht zu concentrirte Lösung von Cochenillesäure auf die berechnete Menge Calciumcarbonatpulver, so löst sich Alles unter Aufschäumen schnell auf und die Lösung bleibt vollständig klar. Erhitzt man sie aber einen Augenblick bis nahe zum Kochen, so wird sie, falls sie nicht sehr verdünnt ist, sofort milchig und lässt fast das ganze Kalksalz in Form von kleinen Nädelchen ausfallen. Zweckmässig kocht man einige Zeit. Beim Trocknen auf 130° verliert das Salz Wasser, wird aber dann für diese Temperatur gewichtsconstant. Bei dieser Temperatur enthält es noch 7 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_5O_7)_2Ca_3 + 7 H_2O$.

Procente: Ca 16.67, C 33.33, H 3.33.

Gef. » » 16.85, » 32.80, » 3.38.

Aus der obigen kalten Lösung des Kalksalzes lässt sich dasselbe auch mit Alkohol und Aether fällen. So ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet ergab es 16.08 pCt. Calcium und verlor dann beim Trocknen auf 130° noch soviel Wasser, dass der Kalkgehalt wieder auf den für 7 Mol. Wasser berechneten gelangte.

Das Wasser lässt sich erst bei 180° austreiben; nach andauerndem Trocknen bei dieser Temperatur wurde erhalten:

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_5O_7)_2Ca_3$.

Procente: Ca 20.20, C 40.40, H 1.68.

Gef. » » 20.35, » 38.93, » 2.06.

Cochenillesaures Baryum. Auch hier zeigt sich ganz das gleiche Verhalten; beim Abstumpfen der Cochenillesäure-Lösung mit

Barytwasser bleibt alles klar, beim Kochen fällt der Niederschlag des Baryumsalzes in Nadeln aus. Beim Trocknen auf 130° erleidet er starken Wasserverlust (6 Mol. Wasser), ergiebt aber noch nicht den Baryumgehalt für das wasserfreie Salz, sondern für ein Salz mit 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_5O_7)_2Ba_3 + 2H_2O$.

Procente: Ba 44.62.

Gef. » » 44.41.

Bei 180° ist das Salz wasserfrei.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_5O_7)_2Ba$.

Procente: Ba 46.44.

Gef. » » 46.56, 46.22.

Die Tribasicität der Cochenillesäure wurde ferner durch Titriren festgestellt. Mit Phenolphtaleïn als Indicator ergab sich:

I. 100 Thl. trockner Cochenillesäure verbrauchten 48.41 Thl. und 48.85 Thl. NaOH, ber. für $C_{10}H_8O_7 : 3\,NaOH$, 50.00 Thl. NaOH.

II. 100 Thl. Cochenillesäure, neue Darstellung, sorgfältiger getrocknet, verbrauchten 85.6 Thl. Ba, berechnet $2\,C_{10}H_8O_7 : Ba_3$ = 85.6 Thl. Ba.

Entsprechend der von V. Meyer aufgestellten Theorie sollte die Cochenillesäure bei der von uns angenommenen Constitution mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte nicht esterificirbar sein. Für die Esterificirung und Aufarbeitung hielten wir uns ganz an die Angaben von V. Meyer, nur dass wir von 1 g Cochenillesäure (statt 1/2 g) ausgingen und die ätherische Lösung mit Soda statt mit Natronlauge ausschüttelten, um etwa gebildeten Ester nicht durch das Phenolhydroxyl gleichfalls in die alkalische Lösung überzuführen. Im Aether blieb nur eine Spur gebildeten Esters, wahrscheinlich von einer geringen Verunreinigung der Cochenillesäure herrührend, zurück; in die Sodalösung war die gesammte Cochenillesäure unverändert übergegangen, wie die Eigenschaften und die Analyse des Silbersalzes der zurückgewonnenen Säure zeigten. Unsere Constitutionsannahme der Cochenillesäure wird also auch auf diesem Wege bestätigt. Dagegen erhält man den Trimethyl- (bezw. Triäthyl-)ester der Cochenillesäure leicht aus dem Silbersalz mit Jodmethyl bezw. Jodäthyl. Der Methylester krystallisirt (Schmp. 78—80°), der Aethylester bildet ein farbloses zähes Oel, das sich nicht oder erst nach sehr langer Zeit in kalter Soda, dagegen allmählich, wenn auch nicht momentan, in sehr verdünntem, kaltem Alkali löst. Aus dieser Lösung fällen es Säuren aus, aber verändert, denn es ist jetzt in Soda leicht löslich; der Ester ist partiell verseift. Er fällt als ganz fein vertheilte Tröpfchen, die bei genügender Verdünnung sich nicht zu Boden setzen, sondern über Nacht zu benzoësäureähnlichen Blättchen oder auch zu prachtvollen farblosen Nadeln erstarren. Beiderlei Krystalle schmelzen bei 136—137° und sind Cochenille-di-estersäure $(C_6H(OH)(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2(CO_2H))$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}O_7$.

Procente: C 56.76, H 5.41.

Gef. » » 56.62, » 5.60.

Die freie Carboxylgruppe dieser Estersäure ist dem Hydroxyl nicht benachbart, wie aus der dieser Verbindung fehlenden rothen Eisenchloridreaction hervorgeht; letzteres Reagens erzeugt vielmehr eine weiss-gelbliche Trübung. Mit Chlorcalcium und Chlorbaryum giebt die ammoniakalische Lösung der Estersäure keine Niederschläge.

Acetylcochenillesäure $(C_6H(OC_2H_3O)(CH_3)(CO_2H)_3$.

Aus Cochenillesäure mit Acetylchlorid durch zweistündiges Erwärmen auf 100° dargestellt. Aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, bildet es Blättchen, die im mit Paraffin und Natronkalk beschickten Exsiccator getrocknet wurden. Trocknen bei höherer Temperatur lässt die leichte Zersetzlichkeit der Substanz nicht zu. Daher ist auch ihr Schmelzpunkt ungleich (gef. 137—139°, 142—143°).

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_8$.

Procente: C 51.06, H 3.55.

Gef. » » 52.07, » 3.66.

Reduction der Tribromkresotinsäure zu symmetrischer Kresotinsäure[1]).

Die Resubstitution der Tribromkresotinsäure mittels Natriumamalgam und Wasser verläuft sehr langsam; erst nach etwa 8 Tagen war die Substanz bromfrei. Aus der alkalischen Lösung fällt sie durch Säure krystallinisch grossentheils aus, der Rest lässt sich der Flüssigkeit durch Aether leicht entziehen. Aus siedendem Wasser umkrystallisirbar. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung keine Rothfärbung; der Schmelzpunkt liegt bei 210°. Angegeben für symmetrische Kresotinsäure 208°.

Analsye: Ber. für $C_8H_8O_3$.

Procente: C 63.16, H 5.26.

Gef. » » 63.42, » 5.17.

Die ammoniakalische Lösung der symmetrischen Kresotinsäure giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum keine Niederschläge. In kaltem Barytwasser löst sich die Säure spielend auf. Beim Kochen solcher nicht zu verdünnten Lösung fällt das Baryumsalz in schönen Nadeln aus, die, abfiltrirt, sich in reinem kaltem Wasser leicht lösen. Das Salz bräunt sich beim Trocknen auf 170°, weshalb es nicht analysirt wurde.

---

[1]) Auch das Calciumsalz der Tribromkresotinsäure hält bei 110° Wasser zurück.

Gef. Procente: Ca 8.03, Br 51.41.

$(C_6(Br_3.)(CH_3)(OH)(CO_2)_2)Ca + 5H_2O$.

Ber. Procente: Ca 8.47, Br 50.87.

Wenn Tribromkresotinsäure mit Natriumamalgam und Wasser wie oben, aber unter Einleiten von Kohlensäure, behandelt wird, so wird sie viel schneller bromfrei, giebt aber eine ganz andre Substanz, die bisher nur als farbloses, zähes Harz erhalten und daher nicht näher untersucht wurde.

Spaltung der Cochenillesäure mit überhitztem Wasser.

Die Kresotinsäure vom Schmelzpunkt 210° erhält man weit einfacher aus Cochenillesäure, indem man diese 2—3 Stunden mit Wasser im Rohr auf 200—210° erhitzt. Letzteres zeigt beim Oeffnen starken Druck von abgespaltener Kohlensäure. Eigenschaften der erhaltenen Kresotinsäure ganz wie oben.

Gef. Procente: C 63.08, H 5.48.

Erhitzt man Cochenillesäure mit Wasser ca. 1 Stunde und auf 170°, so findet man in dem erkalteten Rohre öfters mehr oder weniger einer schwerlöslichen Säure abgeschieden, welche sich leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit etwas Blutkohle und nachträglichem Wasserzusatz rein erhalten lässt.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 290° und sie zeigt auch die übrigen Eigenschaften der α-Coccinsäure. Ebenso erweist sie sich in Allem mit der Oxyuvitinsäure von Oppenheim und Pfaff, die zum Vergleich dargestellt wurde, vollständig identisch. Mit Eisenchlorid giebt sie die Rothfärbung; mit Resorcin geschmolzen, keine Fluoresceïnreaction. Mit Wasser im Rohr auf 200° erhitzt spaltet sie sich grösstentheils in Kohlensäure und *m*-Kresol.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(OH)(CH_3)(CO_2H)_2$.

Procente: C 55.10, H 4.08.

Gef. » » 55.05, » 4.35.

In der Mutterlauge von der α-Coccinsäure befanden sich Cochenillesäure und Kresotinsäure.

Darstellung der β-Coccinsäure und ihres Anhydrids.

Cochenillesäure erleidet beim Trocknen auf 160° Gewichtsverlust, theils durch Abspaltung von Wasser, theils durch Entweichen geringer Mengen eines Sublimats. Letzteres erhält man besser durch zweimalige Sublimation aus dem Sublimationstiegel in hübschen Nadeln In grösserer Menge stellt man die Substanz dar, indem man Cochenillesäure im Paraffinbade bei 250—260° solange erhitzt, als noch eine Gasentwickelung wahrzunehmen ist, die von Wasser und Kohlensäure herrührt. Die Substanz krystallisirt aus siedendem Benzol in kleinen drusigen Krystallen, die bei 166—168° schmelzen. Diese Substanz ist das

Anhydrid der β-Coccinsäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(OH)(CH_3)<^{CO}_{CO}>O$

Procente: C 60.68, H 3.37.

Gef. » » 60.75, » 3.45.

Beim Kochen mit Wasser löst sich das Anhydrid auf; nach 1/2 stündigem Kochen mit Wasser bezw. Auflösen in Alkali ist es in die β-Coccinsäure $C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)_2$ (1 : 5 : 2 : 3) umgewandelt. Aus der angesäuerten Lösung lässt diese sich ausäthern. In Wasser ist sie selbst in der Kälte leicht löslich und kommt erst beim Verdampfen der Lösung auf ein sehr kleines Volumen wieder heraus. Hierdurch unterscheidet sie sich gänzlich von der schwerlöslichen α-Coccinsäure. Ferner schmilzt sie schon bei 155—157° und giebt auch mit Eisenchlorid keine Rothfärbung, sondern eine weiss-gelbliche Trübung; mit Resorcin geschmolzen giebt sie im Gegensatz zur α-Coccinsäure eine schöne Fluoresceïnreaction.

Für die Darstellnng der reinen β-Coccinsäure ist der Weg über das aus Benzol krystallisirte Anhydrid nöthig, da man die Säure sonst leicht durch etwas unveränderte Cochenillesäure verunreinigt erhält. Für die Analyse darf die Substanz nicht über 70° getrocknet werden, da sie sonst leicht etwas Anhydrid bildet. Bei der Analyse ergab sie:

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_5$.

Procente:	C 55.10,	H 4.08.
Gef. »	» 56.29, 55.87,	» 4.07, 4.04.

Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt rührt wohl von etwas beim Trocknen auf 70° schon gebildetem Anhydrid her.

β-Coccinsaures Silber $C_9H_6O_5Ag_2$, weisse pulvrige Fällung, ist wasserfrei.

Analyse: Ber. für $C_9H_6O_5Ag_2$.

Procente:	Ag 52.68.
Gef. »	» 52.34.

Bei der Sublimation spaltet die Cochenillesäure offenbar ein anderes Carboxyl als beim Erhitzen mit Wasser deshalb ab, weil im ersteren Fall die Möglichkeit der Bildung eines Anhydrids gegeben ist, wodurch zwei Nachbarcarboxyle festgehalten werden. Diese Anhydridbildung giebt auch den Grund ab, weshalb beim Erhitzen die Kohlensäureabspaltung an diesem Punkte stehen bleibt [1]).

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

[1]) Meinen Assistenten, den Herren Dr. G. Cybulski und F. Wiedermann sage ich für ihre sachgemässe Unterstützung auch bei dieser Arbeit meinen besten Dank. Liebermann.

308. E. Bandow: Ueber einige Abkömmlinge des Isonarcotins und eine neue Base: Das Hydrodicotarnin.

(Eingegangen am 5. Juli.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Liebermann habe ich einige Versuche zur Erweiterung der Kenntniss des von demselben entdeckten Isonarcotins angestellt.

Da Narcotin optisch activ, Isonarcotin dagegen inactiv ist, versuchte ich, letzteres mittelst Weinsäure oder Traubensäure in optische Componenten zu spalten. Die sauren Salze dieser Säuren mit Isonarcotin wurden in der Weise dargestellt, dass zu der wässrigen Lösung von 1 Mol. Weinsäure resp. Traubensäure 1 Mol. fein zertheiltes Isonarcotin unter Umrühren und Erwärmen bis zur Lösung hinzugegeben wurde.

Diese Lösungen lässt man so lange stehen und abkühlen, bis etwa die Hälfte der Base als saures Salz auskrystallisirt ist. Die Zusammensetzung der Salze wurde nach der Feststellung des Krystallwassergehaltes dadurch ermittelt, dass in einem gewogenen Theil des Salzes die Base durch Soda gefällt, getrocknet und gewogen wurde.

Die aus den auskrystallisirten Salzen frei gemachte Base erwies sich, in Chloroformlösung untersucht, in allen Fällen als inactiv. Dasselbe war natürlich auch bezüglich der anderen Hälfte der Base der Fall, welche aus den Mutterlaugen der beiden sauren weinsauren bezw. des sauren traubensauren Salzes durch Fällen mit Soda erhalten wurde.

Saures rechtsweinsaures Isonarcotin,
$C_{22}H_{23}NO_7, C_4H_6O_6 + 3^1/_2 aq$:

Lange farblose Nadeln, die unter vorherigem Erweichen bei ca. 180⁰ schmelzen; in Wasser ziemlich leicht löslich.

Saures linksweinsaures Isonarcotin,
$C_{22}H_{23}NO_7, C_4H_6O_6 + 3^1/_2 aq$:

Kleine weisse Blättchen; Schmelzpunkt und Wasserlöslichkeit wie beim sauren rechtsweinsauren Salz.

Saures Traubensaures Isonarcotin,
$C_{22}H_{23}NO_7, C_4H_6O_6$, (Krystallwasser wurde nicht bestimmt).

Kleine weisse Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Wie Roser[1]) gezeigt hat, lässt sich das Narcotinäthylhydroxyd sehr leicht in eine andere, charakteristische, neue Base — das ψ-Homonarceïn — überführen. Um in dieser Hinsicht das Isonarcotin mit dem Narcotin zu vergleichen, wurde aus ersterem folgende Verbindungsreihe dargestellt.

[1]) Ann. d. Chem. **247**, 169.

Isonarcotinäthyljodid, $C_{22}H_{23}NO_7, C_2H_5J$.

Gleiche Theile Isonarcotin und Aethyljodid in Aethylalkohol gelöst, werden auf dem Wasserbade 1½ Stunde lang auf 80—100° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Jodid in kleinen weissen Krystallen aus, die bei 183° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$.

Procente: C 46.88, H 5.29, J 22.34.

Gef. » » 46.72, » 5.46, » 22.37.

Das Chlorid, $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl$, gewinnt man, indem man die wässrige Isonarcotinäthyljodidlösung mit frisch gefälltem Chlorsilber in der Wärme behandelt. Gummiartig eintrocknende, schwach gelblich gefärbte Masse.

Das daraus dargestellte

Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$,

ist ein amorpher, orangegelb gefärbter Niederschlag.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

Procente: Pt 15.06.

Gef. » » 15.03.

Isonarcotinäthylhydroxyd, $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5OH$.

Durch Behandlung des in Wasser gelösten Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. Durch Eindampfen der Lösung gewinnt man die Base als syrupöse Masse, die nach einiger Zeit fest wird. Sie ist sehr zerfliesslich und giebt mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr die für das Isonarcotin so charakteristische Rothfärbung.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5OH$.

Procente: C 62.74, H 6.32.

Gef. » » 62.75, » 6.84.

Während es nun bei der entsprechenden Narcotinverbindung leicht gelang, diese durch Stehenlassen mit Wasser in das ψ-Homonarceïn überzuführen, giebt Isonarcotin selbst nach tagelangem Stehen seiner concentrirten wässrigen Lösung keine Krystalle, vielmehr erhält man nach dem Eindampfen der Lösung das unveränderte Isonarcotinäthylhydroxyd zurück. Ganz ebenso wie die Aethylverbindung verhielt sich das Isonarcotinmethylhydroxyd, zu dessen Darstellung folgende Verbindungen hergestellt wurden.

Isonarcotinmethyljodid, $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$.

Analog wie die Aethylverbindung dargestellt. Kleine weisse Nadeln, die bei 212° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$.

Procente: C 49.73, H 4.73.

Gef. » » 49.64, » 4.80.

Das Platindoppelsalz, $(C_{22}C_{23}NO_7.CH_3Cl)_2.PtCl_4$, ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.50.

Gef. » » 17.02.

Isonarcotinmethylhydroxyd, $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3OH$, hellgelbe, sehr zerfliessliche Masse.

Analyse: Ber. Procente: C 62.02, H 6.07.

Gef. » » 61.91, » 6.48.

Bei dem Versuch Nitroisonarcotin aus Nitroopiansäure und Hydrocotarnin nach Liebermann[1]) darzustellen, erhielt ich diese Base nicht, sondern an deren Stelle eine solche von anderer Zusammensetzung. Auch zeigte es sich, dass bei diesen Versuchen, bei denen ich offenbar die etwas difficilen Reactionsbedingungen nicht ganz getroffen hatte, die Nitroopiansäure nicht mit in Reaction getreten, sondern unverändert geblieben war. Es war daher anzunehmen, dass die neue Base durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Hydrocotarnin allein entstanden sei, ehe die Nitroopiansäure einwirken konnte, und dass letztere Säure unter den Versuchsbedingungen auf das neue Product unwirksam geblieben sei.

Während nämlich unter den von Liebermann[2]) für die Darstellung von Isonarcotin angewandten Versuchsbedingungen, wie ich speciell nochmals feststellte, das Hydrocotarnin für sich durch die Schwefelsäure nicht verändert wird, gab Hydrocotarnin unter den für die Nitroisonarcotindarstellung von mir eingehaltenen Bedingungen auch für sich die von mir beobachtete Base.

Am Besten verfährt man bei der Darstellung dieser neuen Base so, dass man ein Gemisch gleicher Theile 73-procentiger und concentrirter Schwefelsäure, das also ungefähr 82 pCt. H_2SO_4 enthält, auf Hydrocotarnin bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wirken lässt. Es tritt hierbei sofort eine Reaction ein, die sich dadurch bemerkbar macht, dass die Schwefelsäure sich plötzlich auf etwa 60^0 erwärmt und sich dunkelgelb färbt. Nach dieser Erwärmung kühlt man die Schwefelsäurelösung ab und lässt sie noch eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Reaction ist dann beendet. Das Product wird hierauf in Eiswasser eingetragen und mit Soda gefällt. Die anfangs flockige weisse Fällung nimmt an der Luft bald eine gelbe Färbung an, die noch an Intensität zunimmt, sobald man den Niederschlag auf Thon trocknet. Aus Methylalkohol oder Benzol umkrystallisirt, schmilzt die Base bei 205^0, während sie aus dem bromwasserstoffsauren Salz, analysenrein dargestellt, einen Schmelzpunkt von 211^0 zeigt. Statt Hydrocotarnin mit 82-procentiger Schwefelsäure in der Kälte zu behandeln, kann man noch einfacher so verfahren, dass man Hydrocotarnin mit 73-procentiger Schwefelsäure auf dem

---

[1]) Diese Berichte 29, 2042. [2]) Diese Berichte 29, 183.

Wasserbade eine halbe Stunde lang auf ungefähr 80° erhitzt. Bei beiden Darstellungsweisen sind die Rohausbeuten quantitativ. Die so erhaltene Base, welche als Hydrodicotarnin bezeichnet werden soll, krystallisirt in kleinen hellgelben Nadeln; sie ist in Alkohol und Chloroform leicht, schwieriger in Benzol löslich.

Im Gegensatz zu Cotarnin oder Hydrocotarnin löst sie sich nicht in Ammoniak.

Aus der Zusammensetzung der Base folgt die Formel: $C_{24}H_{28}N_2O_6$. Mit derselben stimmt auch die Zusammensetzung der Salze überein.

Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_6$.

Procente:	C 65.45,		H 6.36,
Gef. »	» 65.70, 65.72,		» 7.05, 7.22.

Bromwasserstoffsaures Hydrodicotarnin,
$C_{24}H_{28}N_2O_6 . 2HBr$,

erhält man durch Auflösen der Base in wässriger Bromwasserstoffsäure als kleine weisse Nadeln, die bei 218—220° schmelzen.

Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_6 . 2HBr$.

Procente:	Br 26.33.
Gef. »	» 26.35.

Jodwasserstoffsaures Hydrodicotarnin,
$C_{24}H_{28}N_2O_6 . 2HJ$.

Durch Lösen der Base in Jodwasserstoffsäure; kleine, gelblich gefärbte Nadeln, die bei 227—229° schmelzen.

Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_6 . 2HJ$.

Procente:	J 36.49.
Gef. »	» 36.68.

Platindoppelsalz, $(C_{24}H_{28}N_2O_6 . 2HCl) . PtCl_4$,

durch Fällung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung als orangegelber Niederschlag erhalten.

Ber. für $(C_{24}H_{28}N_2O_6 . 2HCl) . PtCl_4$.

Procente:	Pt 22.83.
Gef. »	» 22.98.

Das Hydrodicotarnin kommt offenbar durch eine Oxydation zu Stande, welche Hydrocotarnin bei der angewendeten grösseren Concentration bezw. höheren Temperatur der Schwefelsäure erleidet, und wodurch 2 Hydrocotarninmoleküle verkettet werden.

$$2C_{12}H_{15}NO_3 + O = H_2O + C_{24}H_{28}N_2O_6.$$

Aus diesem Grunde habe ich die Base als Hydrodicotarnin bezeichnet.

Durch Molekulargewichtsbestimmung nach **Beckmann** konnte ich jedoch die Formel bisher nicht sicher bestätigen. Hydrodicotarnin gab

zwar in Chloroformlösung nach der Siedemethode mit obiger Formel übereinstimmende Zahlen:

$$\text{Ber. für } C_{24}H_{28}N_2O_6\text{: M } 440$$
$$\text{Gef. » } 433,$$

aber bei Anwendung von Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel wurden vollkommen unbrauchbare Werte erhalten.

Zum Schluss möge hier eine Vergleichstabelle der Eigenschaften des Hydrodicotarnins mit den in der Zusammensetzung ihm sehr nahestehenden Cotarnin und Hydrocotarnin Platz finden.

	Cotarnin	Hydrocotarnin	Hydrodicotarnin
Aussehen:	Farblose Nadeln	Lange weisse Prismen	Kleine, hellgelbe, verfilzte Nadeln
Schmelzpunkt:	132°	50 — 55°	211°
Löslich in:	Benzol, Alkohol, Aether	Benzol, Alkohol, Ligroïn, Aether	Benzol und Alkohol (nicht löslich in: Ligroïn und Aether).
Verhalten gegen Alkalien:	löslich in: Ammoniak u. Soda, nicht in Kalilauge	löslich in: Ammoniak, nicht in Soda und Kalilauge	unlöslich in: Ammoniak, Soda und Kalilauge.
Schmelzpunkt des HBr-Salzes:	206°	230°	218 — 220°
Schmelzpunkt des HJ-Salzes:	193°	196°	227 — 229°

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

309. Frank B. Kenrick: Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Erhitzt man die monosymmetrischen Krystalle des sauren äpfelsauren Ammoniaks[1]), so beobachtet man zwischen 70—75° eine theilweise Schmelzerscheinung, die, unter dem Mikroskop betrachtet, auf die Bildung von rhombischen, dem activen Salz ähnelnden Krystallen hindeutet[2]). Es konnte hier eine Umwandlung des racemischen monohydratischen Salzes in das Gemisch der beiden activen Componenten vorliegen, nach dem Symbol:

$$2(C_4H_5O_5.NH_4,H_2O) = \curvearrowright C_4H_5O_5.NH_4 + \curvearrowleft C_4H_5O_5.NH_4 + 2\,H_2O.$$

[1]) Pasteur, Ann. Chim. [3], 38, 441 (1853); 49, 8 (1856).

[2]) Beobachtung von Prof. van 't Hoff.

Doch war es auch nicht ausgeschlossen, dass es sich hier um einen Uebergang des inactiven Monohydrats in eine anhydrische inactive Form handelt.

Im Folgenden wird die erstere Vermuthung durch einige Versuche bestätigt, welche gleichzeitig dem Zweck dienen, die Verwendbarkeit der betreffenden Methoden zur Erkennung derartiger Umwandlungen zu prüfen.

Sämmtliche Versuche wurden an dem inactiven und an dem linksdrehenden Salze, welche durch Krystallisation der durch Ammoniak halb neutralisirten, inactiven resp. gewöhnlichen Aepfelsäure dargestellt wurden, ausgeführt.

I. Dilatometrische Versuche. Zunächst stellte man Versuche an, um das Verhalten zweier Dilatometer zu untersuchen, von welchen das eine mit inactivem Salz, das andere mit einem Gemisch von dem inactiven und einem Ueberschuss des linksdrehenden Salzes beschickt war. Besteht nämlich die betreffende Umwandlung in einer Spaltung in die *r*- und *l*-Componenten, so könnte die Umwandlungstemperatur durch Zusatz des einen Salzes nicht beeinflusst werden, während, falls der Erscheinung eine anderweitige Deutung zukommt, dadurch wahrscheinlich eine Erniedrigung der Temperatur hervorgerufen werden würde. In der That zeigte sich die Umwandlung in beiden Fällen zwischen 71.8 und 72.8, wonach die obige Vermuthung zwar an Wahrscheinlichkeit gewinnt, aber nicht bewiesen wird.

II. Löslichkeitsversuche. Stellt man Curven dar, die die Löslichkeit der inactiven Substanz allein und die der inactiven Substanz neben einem Ueberschuss des einen activen Salzes angeben, so müssen diese beiden Curven in dem Umwandlungspunkt zusammentreffen, falls die Umwandlung in einer Zerlegung in die activen Componenten besteht, denn die Bodenkörper werden dann in beiden Fällen identisch; oder was auf dasselbe hinauskommt, die Löslichkeit des inactiven Salzes wird oberhalb der Umwandlungstemperatur durch Zusatz von activem Salz nicht beeinflusst, während unterhalb derselben eine Erhöhung der Concentration zu erwarten wäre.

Die Analysen der Gesammtsalzmenge führten jedoch zu keinem endgültigen Resultat. Zwar ist, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, die Löslichkeit des inactiven Salzes oberhalb der Umwandlungstemperatur gleich der des Gemisches, aber auch um ca. 7° unterhalb derselben ist der Unterschied kaum merklich, und sogar bei 57.8° beträgt er nur einige Procente.

	79.3°	65.4°	64.3°	57.8°
Inactives Salz	32.07	19.7	18.07	13.12
Inactives + actives Salz	31.90	19.9	18.61	15.11

Die Zahlen drücken die Anzahl Moleküle $NH_4 . C_4H_5O_5$ pro 100 Moleküle H_2O aus.

Da die Kleinheit der Aenderung der Gesammtconcentration unterhalb der Umwandlungstemperatur vermuthlich auf eine Verdrängung des inactiven Salzes durch das active zurückzuführen ist, so handelt es sich nun um eine Prüfung auf die Activität resp. Inactivität der Lösung des Gemisches unterhalb resp. oberhalb der Umwandlungstemperatur. Diese geschah auf zweierlei Weise und zwar durch:

1) Krystallisationsversuche. Es wurde folgendermaassen verfahren: Ungefähr 0.7 g des Filtrats von einer Löslichkeitsbestimmung des Gemisches wurde in einem kleinen Wägeröhrchen auf dem Wasserbad eingeengt, ein Krystall inactiven Salzes hineingebracht, das Röhrchen verschlossen und nun einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Waren mehr, als einige Hundertstel Cubiccentimeter flüssig geblieben, so wurde dieser Rest von den Krystallen getrennt, wieder in einem Röhrchen eingedampft usw., bis eine möglichst kleine, trennbare Quantität Mutterlauge übrig blieb. Diese brachte man auf den Objectträger des Mikroskops und liess unter Rühren mit einer Glasspitze krystallisiren. Die eventuelle Gegenwart von activem Salz war leicht durch die rechtwinklige Form der Krystalle zu erkennen. Nach Vorversuchen ergab sich, dass actives Salz in Quantitäten von 0.025 g an in Gegenwart von 0.5 g inactiven Salzes sich mit Sicherheit erkennen liess. Das Filtrat von einer bei 63° an dem Gemisch von activem und inactivem Salz ausgeführten Löslichkeitsbestimmung zeigte nach obiger Methode auf's Deutlichste die Gegenwart von activen Krystallen, während bei einer Bestimmung bei 82.5° kein actives Salz bemerkbar war. Dieses qualitative Ergebniss liess sich durch polarimetrische Bestimmung der Activität der betreffenden Lösungen quantitativ bestätigen.

2) Polarimetrische Versuche. Da das specifische Drehvermögen der wässrigen Lösungen von Ammoniumbimalat allein ein sehr schwaches ist ($[\alpha]_D = -3.955 - 0.02879\,q$, q = Anzahl g inactiver Substanz in 100 g Lösung), so eignet es sich schlecht zur quantitativen Bestimmung von kleinen Quantitäten des Salzes. Dagegen lässt sich nach Gernez[1]) das Drehvermögen der Aepfelsäure — vermuthlich also auch des Ammonsalzes — durch Zusatz von Ammoniummolybdat ($Mo_7O_{24}(NH_4)_6 . 4H_2O$) in ausserordentlich hohem Maasse erhöhen. Versuche ergaben folgende Werthe, in Graden ausgedrückt. Es wurde in jedem Fall 1 g Molybdat, welches 0.245 g Malat äquivalent ist, mit der betreffenden Menge activen Malats bis zu 20 ccm verdünnt und durch ein 20 cm langes Rohr beobachtet.

[1]) Comp. rend. **109**, 151.

Actives Salz	Drehung ↻
0.005 g	0.22°
0.025 g	0.95°
0.100 g	4.27°
0.250 g	9.92°

Zusatz von inactivem Salz änderte die Drehung nicht:

0.025 actives Salz	0.95°
0.025 » » + 0.50 inactives Salz	0.95°

Löslichkeitsbestimmungen an dem Gemisch von activem und inactivem Salz wurden dann bei 57.8°, 64.3°, 70.0°, 74.0° und 82.5° ausgeführt und die Menge activer Substanz in den Filtraten durch Bestimmung des Drehvermögens und Interpolation aus der obigen Tabelle festgestellt.

Es ergab sich

Temp.	Angewandte Menge des Filtrats in g	Beobachtete Drehung ↻	Entsprechende Menge activen Salzes pro 100 g Lösung	Moleküle activen Salzes pro 100 Mol. H_2O
57.8°	0.790	6.74°	21.0	5.68
64.3°	0.650	4.28°	15.5	4.73
70.0°	0.744	2.24°	7.1	2.52
74.0°	0.469	0.22°	1.06	0.39
[74.6°				0.0][1]
82.5°	0.557	0.03°	—	—

Hier sieht man, dass gegen 74.6° die Menge activen Salzes auf Null sinkt und von dort an die Lösung inactiv bleibt. Die Zahlen in der letzten Colonne sind mit Hülfe der auf Seite 1750 mitgetheilten Analysen und einer ergänzenden Bestimmung bei 74.0° berechnet worden.

Es möge hier eine kurze Beschreibung des angewandten Löslichkeitsapparates eingeschaltet sein, da derselbe sich als äusserst practisch erwies und sich besonders zu Löslichkeitsbestimmungen von sehr löslichen Substanzen eignet, die nur in kleinen Quantitäten zur Verfügung stehen. Der Apparat besteht aus einem Glasgefäss *a* von 1.4 cm Weite und 8 cm Länge von der aus Fig. 1 ersichtlichen Form. Dasselbe wird in einem federnden Drahtgerüst festgehalten, welches um

---

[1]) Extrapolirt aus den drei vorhergehenden Zahlen. Der so festgestellte Umwandlungspunkt liegt etwas höher, als der aus den dilatometrischen Versuchen sich ergebende. Dies ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass kleine Mengen Verunreinigungen grossen Einfluss bei dilatometrischen Bestimmungen ausüben.

die Achse b drehbar ist und durch die Kurbel c des Gattermann-schen Rührers in oscillirende Bewegung gesetzt wird. Mit dem verengten Theil d, welcher Baumwolle enthält, ist das zweite zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Gefäss f durch das Capillarrohr e verbunden. Die Verschlussröhre g ist unten mit einem Stück Gummischlauch versehen und trägt in der Mitte ein einfaches Ventil, welches aus einem über eine kleine Oeffnung geschobenen Kautschukschlauch besteht. Die Handhabung des Apparates ist folgende. Nachdem man die Verschlussröhre fest eingedrückt hat, werden die geeigneten Mengen Salz und Lösungsmittel in das Gefäss gebracht, der Gummipfropfen heruntergeschoben und mit Draht festgebunden. Das obere Ende der Verschlussröhre wird mit einem Stück Schlauch und Glasstab geschlossen und der Apparat in das Bad gestellt. Nach vier- oder fünf-stündigem Schütteln entfernt man die Verbindungsstange j und giebt dem Apparat die durch punktirte Linien gezeichnete Stellung.

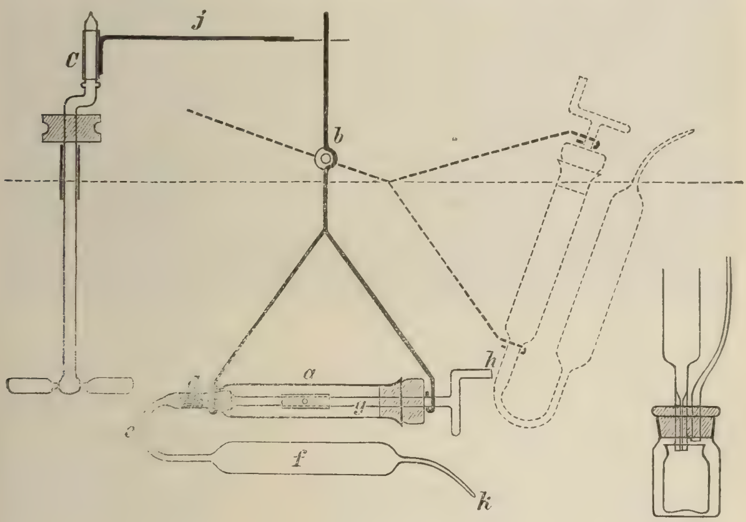


Fig. 1. Fig. 1′.

Der Verschluss wird dann gelockert und die Spitze k abgebrochen, wobei der Ueberdruck in a meistens genügt, um das ganze Filtrat in f hineinzutreiben. Is dies aber nicht der Fall, so bläst man Luft bei h hinein durch Quetschen eines damit verbundenen kurzen Kautschukschlauches. Das Ventil verhindert das Zurücktreten der Flüssigkeit. Nach Entfernung des Apparates von dem Bade bricht man das Capillarrohr bei e ab und lässt das Filtrat in ein gewogenes Wägeröhrchen fliessen. Um der Umständlichkeit des wiederholten Anschmelzens der Capillarröhre vorzubeugen, kann man sich der in Fig. 1′ gezeichneten Anordnung bedienen, wo das Filtrat direct in ein

gewogenes, von einer etwas grösseren Flasche umgebenes Wägeröhrchen fliesst. Hauptvortheil des Apparates ist der, dass man mit vollständig verschlossenem Gefäss arbeitet, wodurch Verdampfung und damit verbundene Concentrations- und Temperatur-Aenderungen vermieden werden. Das Drahtgerüst wird zweckmässig mit zwei nebeneinanderliegenden λ-Theilen angefertigt, wodurch das gleichzeitige Ausführen von zwei Versuchen ermöglicht wird.

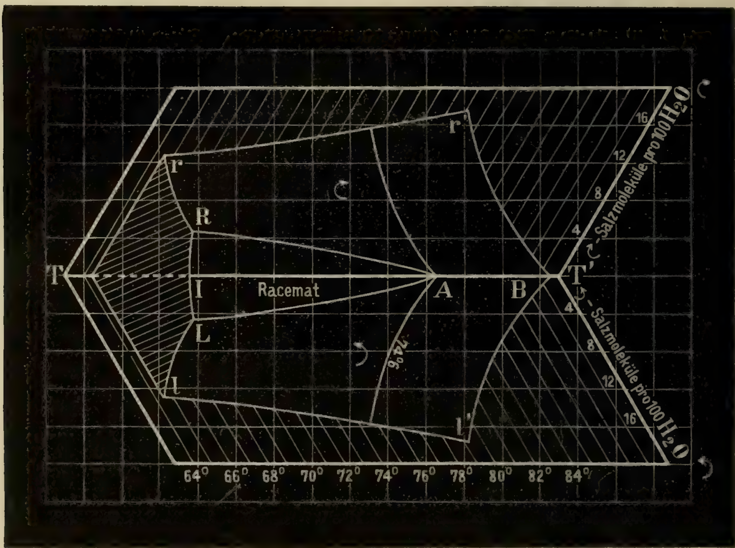


Fig. 2.

III) Krystallisationsversuch oberhalb der Umwandlungstemperatur. Als Controlle für die bisherigen indirecten Versuche wurde schliesslich ein ganz directer Beweis für den Zerfall in die activen Bestandtheile erzielt, und zwar durch einen mittels des eben beschriebenen Apparates oberhalb der Umwandlungstemperatur ausgeführten Krystallisationsversuch. 2 g inactives Malat wurden mit 0.2 ccm Wasser in das Gefäss gebracht und einige Stunden bei ca. 82° geschüttelt. Dann liess man die Temperatur zwischen 90° und 80° einige Tage langsam schwanken (ohne die feste Substanz ganz verschwinden zu lassen), bis sich gute Krystalle gebildet hatten. Die Lösung wurde dann abgetrennt, die Krystalle mit Alkohol abgespült und getrocknet. Dieselben zeigten deutlich die Form des activen Salzes. Ferner wurden einige Krystalle ausgelesen und den folgenden Proben unterworfen. Ein Krystall, in einem Tropfen Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Mikroskop umkrystallisirt, zeigte fast ausschliesslich Krystalle von der activen Form, wodurch die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass es sich oberhalb der

festgestellten Umwandlnngstemperatur um eine zweite krystallinische Form des inactiven Salzes handelt, die dem activen Körper ähnelt. Ferner zeigte ein zweiter Krystall denselben Schmelzpunkt wie das active Malat, nämlich 160—161° (uncorr). Schliesslich wurde die optische Activität eines Krystalls mittels des Polarimeters bewiesen. Der 7 mg wiegende Krystall, welcher wie oben mit Molybdat gelöst wurde, verursachte eine Drehung von + 0.10°, welche 4 mg linksdrehendem Salz entspricht.

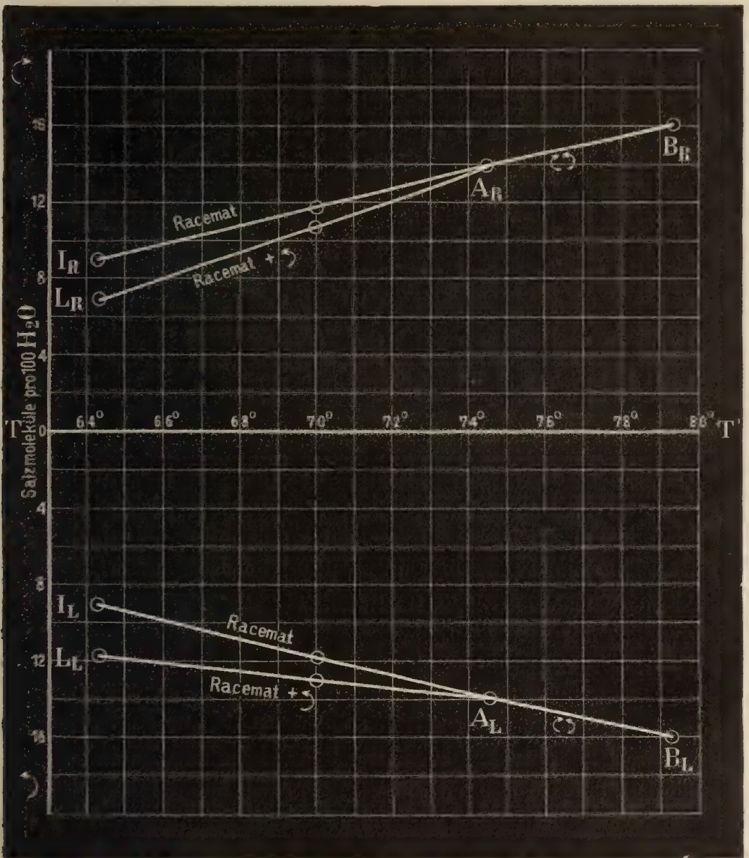


Fig. 3.

Nachdem die Natur der betreffenden Umwandlung einmal festgestellt worden ist, kann man nunmehr einen Einblick in die quantitativen Verhältnisse der Erscheinung gewinnen, indem man die erhaltenen Löslichkeitsergebnisse in graphischer Form darlegt. Trägt man die Temperatur auf eine horizontale Achse $T\,T'$ auf und die

Anzahl rechts- resp. linksdrehender Moleküle pro 100 H_2O auf die anderen beiden rechtwinkligen Coordinatenachsen $T'\circlearrowright$, $T'\circlearrowleft$, so erhält man Raumcurven, die die wirklichen Verhältnisse darstellen. Die Daten dafür erhält man aus den Bestimmungen der activen Salzmenge mit Hülfe der Analysen, die die Gesammtconcentration angeben, indem man ferner darauf Bezug nimmt, dass die die linksdrehende Substanz betreffenden Daten aus Symmetriegründen auch für die rechtsdrehende gelten. Fig. 2 giebt eine Projection der Curven auf eine Ebene, die senkrecht zu einer Linie ist, welche die drei Achsen TT', $T'\circlearrowright$, $T'\circlearrowleft$ unter gleichem Winkel schneidet.[1]) Oberhalb der Umwandlungstemperatur befindet sich eine Curve AB, die der Sättigung an den beiden activen Componenten entspricht und daher symmetrisch in Bezug auf die beiden Achsen $T\circlearrowright$ und $T\circlearrowleft$ liegt. Unterhalb des Umwandlungspunktes stellen die einander symmetrischen Curven AR und AL Sättigung an dem inactiven Salz mit Ueberschuss von rechts- resp. linksdrehender Substanz dar. Um das Bild zu vervollständigen, sind ferner die Löslichkeitscurven rr', ll' von den einzelnen activen Substanzen auf die Ebenen $TT'\circlearrowright$ und $TT'\circlearrowleft$ eingetragen worden und die betreffenden Linien durch Flächen verbunden. Die Flächen $RABr'r$ und $LABl'l$ entsprechen dann der Sättigung an den einzelnen activen Salzen, während die Fläche RAL Sättigung an dem racemischen Salz angiebt. Mitten in Letzterer liegt noch eine Curve AI, welche die Sättigung an dem inactiven Malat ohne Ueberschuss an activer Substanz darstellt. Betreffend die Fläche RAL kann man sagen, dass sie wenigstens in der Nähe der Umwandlungstemperatur fast eine Ebene ist, denn die Gesammtconcentration der Lösung des inactiven Salzes wird, wie schon betont, durch Zusatz von activer Substanz kaum geändert. Davon hängt die Verwendbarkeit der gewöhnlichen analytischen Methode bei der Löslichkeitsbestimmung ab. Dieselbe kann mit Erfolg angewendet werden, wenn die Fläche gekrümmt ist; ist dagegen die Fläche eine Ebene, so muss man Zuflucht zu der Bestimmung der Activität nehmen.

Bezüglich der Löslichkeit des activen Salzes allein sei hinzugefügt, dass sie oberhalb der Umwandlungstemperatur nie grösser sein kann, als die des inactiven Gemisches. Findet man also an irgend einem analogen, nicht untersuchten Körper, dass dies in hohem Maasse der Fall ist, so kann man sicher sein, dass der Versuch ziemlich weit unterhalb der Umwandlungstemperatur durchgeführt wurde.

[1]) Die Figur ist ferner so gezeichnet, als ob man ein Modell, welches die betreffenden Linien etc. darstellt, von einem Punkt aus ansieht, welcher in unendlicher Entfernung in der oben genannten Projectionslinie liegt.

Schliesslich sind in Fig. 3 die Projectionen der experimentell erhaltenen Curven auf den $T'T$ ↷ und $T'T$ ↶ Ebenen angegeben. Hier sind die Curven $A_R B_R$ und $A_L B_L$ die beiden Projectionen der Curve AB der Fig. 2, während $I_R A_R$ und $I_L A_L$ resp. $L_R A_R$ und $L_L A_L$ den Curven IA resp. LA von Fig. 2 entsprechen.

Hrn. Prof. van 't Hoff, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Versuche ausgeführt wurden, spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

Wilmersdorf, Juli 1897. Laboratorium von Prof. van 't Hoff.

---

310. Max Guthzeit: Ueber ein Additionsproduct von Anilin an Dicarboxylglutaconsäureester.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Nach Versuchen von Band[1]), die durch Ruhemann[2]) und Morrell bestätigt wurden, erleidet der obengenannte Ester schon bei Zimmertemperatur durch Anilin die folgende Spaltung:

$$\begin{array}{l} CH(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}H \\ \ddot{C}(COOC_2H_5)_2 \end{array} + C_6H_5NH_2 = \begin{array}{l} \underline{CH_2(COOC_2H_5)_2} \\ CH.NHC_6H_5 \\ \ddot{C}(COOC_2H_5)_2. \end{array}$$

Mit Studien beschäftigt, welche die Aufklärung dieses und ähnlicher Zersetzungsvorgänge bezwecken, ist es mir nun gelungen, durch Milderung der Einwirkungsverhältnisse den

$$\beta\text{-Anilinodicarboxylglutarsäureester,}\quad \begin{array}{l} CH(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}H.NHC_6H_5 \\ \dot{C}H(COOC_2H_5)_2, \end{array}$$

als Zwischenproduct der erwähnten Spaltung zu gewinnen.

Setzt man zu einer eisgekühlten, etwa 14-procentigen Aethermischung des Dicarboxylglutaconsäureesters allmählich unter Umschütteln eisgekültes Anilin hinzu (auf 1 Mol. Ester etwa 3—5 Mol. Anilin) und schüttelt nach 24-stündigem Stehen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, so hinterbleibt aus der verdunsteten Aetherschicht ein gelbes Oel, welches sehr bald zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die Ausbeute an diesem Rohproduct entspricht nahezu theoretisch der bei Addition von 1 Mol. Anilin an 1 Mol. Ester zu erwartenden Menge. Zur weiteren Reinigung wurde die Masse auf einen Thonscherben gestrichen und dann in warmem Petroläther (Sp. 25—50°) gelöst. Das sich beim Erkalten abscheidende Oel krystallisirt sehr bald in zu Wärzchen vereinigten, spitzen Prismen, die nun bei 46—47° schmelzen und folgende Analysenwerthe ergaben:

---

[1]) Ann. d. Chem. **285**, 144.

[2]) Diese Berichte **27**, 2744.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{29}NO_8$.

Procente: C 59.57, H 6.85, N 3.31.

Gef. » » 59.36, 59.64, » 7.00, 6.92, » 3.96, 3.73.

Der β-Anilinodicarboxylglutarsäureester wird mit Ausnahme von Wasser und Petroläther von allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Er hat schwach basische Eigenschaften. Seine Aetherlösung, mit trocknem Salzsäuregas behandelt, hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers eine bräunlich-rothe, halbfeste Masse, welche im Vacuum ständig Salzsäure abgiebt.

Von dem eingangs erwähnten β-Anilinoäthylen-α-dicarbonsäureester, $CH(NHC_6H_5):C(COOC_2H_5)_2$, welcher bei 48° schmilzt, unterscheidet sich die neue Verbindung ausser durch die Analysenzahlen (C 63.88, H 6.47, N 5.33 ber. für $C_{14}H_{17}NO_4$), und durch die Krystallform — dieser Ester bildet grosse rhombische Tafeln — ferner auch durch seine Farbenreactionen. So giebt der Aethylenester in concentrirter Schwefelsäure mit einem Tropfen Eisenchlorid zunehmende Blaufärbung und mit etwas Kaliumbichromat sofort ebenfalls tiefblaue Färbung, die allmählich in Weinroth übergeht, während das Glutarsäurederivat sich im ersteren Falle nur gelb und im zweiten schmutzig bräunlich färbt.

Entsprechend der Auffassung als β-Anilinodicarboxylglutarsäureester und als Zwischenproduct des früher beobachteten, oben angegebenen, eigenthümlichen Spaltungsvorganges zwischen Dicarboxyglutaconsäureester und Anilin erleidet nun die Verbindung folgende Zersetzungen.

Uebergiesst man den Ester mit Anilin, so löst er sich darin auf, und behandelt man nach 14-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur mit verdünnter Salzsäure und Aether, so hinterbleibt aus dem Letzteren ein Oel, welches nicht mehr zur unveränderten Verbindung erstarrt. Dagegen gelingt es durch Anrühren mit kaltem Petroläther das Oel in zwei Schichten zu trennen, von welchen die obere eine stark nach Malonsäureester riechende Flüssigkeit hinterlässt, während die untere bräunliche sehr bald in den grossen charakteristischen Tafeln des β-Anilinoäthylendicarbonsäureester (Schmp. 48° und die ihm eigenen Farbenreactionen zeigend) krystallisirt.

Eine andere Probe des Esters liess beim Erhitzen im Wasserdampf, neben einer geringen Menge alsbald auskrystallisirenden Anilinoäthylenesters, eine entsprechende Menge Malonsäureester übergehen, welcher durch quantitative Ueberführung mittels Anilin bei 170—180° in Malonanilid (Schmp. 222—223°) gekennzeichnet wurde.

Dieses Verhalten des β-Anilinodicarboxylglutarsäureesters erinnert übrigens durchaus an die Spaltungen, welche J. Goldstein[1]) bei

[1]) Diese Berichte 28, 1450.

den Additionsproducten aromatischer Basen an Benzal- und Furfural-Malonsäureester beobachtete, wobei u. A. der Phenylhydrazidobenzylmalonester beim Erhitzen auf 160° sich im folgenden Sinne zersetzt:

$$\underset{NH\,.\,NHC_6H_5}{C_6H_5\dot{C}H}\,.\,CH(COOC_2H_5)_2 = \underset{N\,.\,NHC_6H_5.}{C_6H_5\ddot{C}H} + CH_2(COOC_2H_5)_2$$

Auf die Gewinnung von Anlagerungsproducten anderer Basen an den di- und monocarboxylirten Glutaconsäureester soll das weitere Streben gerichtet sein und ist es Hrn. Laska auch schon gelungen, aus dem letzteren Ester die entsprechende Anilinverbindung und ihr ziemlich beständiges, salzsaures Salz darzustellen, worüber die Studien noch im Gange sind.

I. Chem. Univ.-Laboratorium in Leipzig.

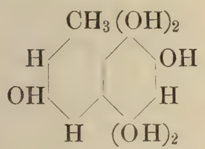
---

311. W. v. Miller und Rohde: Ueber Carminsäure.

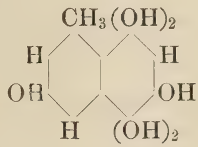
[II. Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Ausgehend von der Constitution des β-Bromcarmins hatten wir vor mehreren Jahren für die Carminsäure die Formeln



resp.



aufgestellt [1]).

Der Durchschnitt unserer Analysen [2]) sowie derer von Warren de la Rue [3]) stimmte zwar mit diesen Formeln nicht recht überein, da aber bis dahin Carminsäure nur in amorphem Zustande bekannt war, so schrieben wir diese Differenz einer noch nicht völligen Reinheit der Säure zu.

Etwa ein Jahr nach unserer Mittheilung veröffentlichten Schunck und Marchlewski [4]) ebenfalls eine Arbeit über Carminsäure, in der sie das Glück hatten, über die lange vergeblich versuchte Darstellung von krystallisirter Carminsäure berichten zu können. Diese krystallisirte Säure lieferte den genannten Forschern Zahlen, welche denen für obige Formeln ausserordentlich nahe kommen (gef. 54.78 pCt. C und 5.08 pCt. H, berechnet 55 pCt. C und 5 pCt. H). Des Ferne-

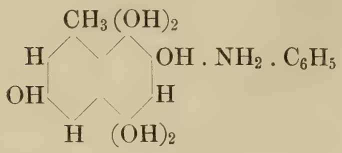
---

[1]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte **26**, 2655.

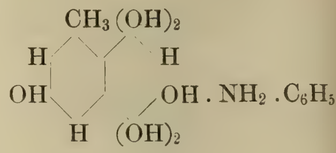
[2]) loc. cit. S. 2655. [3]) Ann. d. Chem. **64**, 18 und 19.

[4]) Schunck und Marchlewski, diese Berichte **27**, 2979.

ren liess sich eine von Schunck und Marchlewski beschriebene Anilinverbindung ihrem Verhalten und den mitgetheilten analytischen Daten nach gut als Salz von der Formel:



resp.



auffassen.

Hiernach schienen die von Schunck und Marchlewski mitgetheilten Thatsachen eine vorzügliche Stütze unserer Auffassung zu sein, und als wir im vorigen Herbst unsere Untersuchung über Carminsäure wieder aufnahmen, war unser Hauptbestreben darauf gerichtet, die Constitution derselben nunmehr auch durch den experimentellen Nachweis der von uns vorgesehenen Anzahl von Hydroxylen zu sichern.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir zu diesem Zwecke ein von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogenes Product, welches die genannte Firma auf unser Ersuchen nach dem von Schunck und Marchlewski angegebenen Verfahren, jedoch mit einer von der Firma selbstständig aufgefundenen, werthvollen Vereinfachung dargestellt hatte.

Dieses ausgezeichnet reine und zweifellos auch schon krystallisirte Product unterwarfen wir der Acetylirung.

Dieselbe vollzieht sich äusserst leicht, wenn man Carminsäure mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Stückchen geschmolzenen Chlorzinks oder auch einiger Gramme concentrirter Schwefelsäure bis zur Lösung erhitzt. Die ursprünglich rothgelbe Flüssigkeit ist dann braungelb geworden, und giesst man nun dieselbe in Wasser, so scheidet sich eine bläulichgelbe, beim Schütteln rasch körnig werdende Fällung aus.

Das erhaltene Product ist ein Gemisch verschiedener Acetylverbindungen und dadurch in auffallender Weise charakterisirt, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur durch selbst stark verdünntes, überschüssiges Alkali augenblicklich wieder zu Carminsäure verseift wird. Durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol konnten bisher zwei Verbindungen in krystallisirter Form daraus gewonnen werden.

Die eine derselben, welche nur in geringer Menge erhalten wird, bildet mikroskopische, goldgelbe, meist zu Büscheln vereinigte Nädelchen, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen. Die zweite, als Hauptproduct erhaltene Verbindung krystallisirt in langen, hellgelben,

concentrisch gruppirten Nadeln, die in exsiccatortrockenem Zustande allmählich zwischen 155° bis etwa 165° zusammenschmelzen [1]).

Genetisch stehen beide Acetylverbindungen in dem Verhältniss zu einander, dass Verbindung I durch nochmalige Acetylirung in Verbindung II übergeführt wird. Diese selbst liess sich unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr höher acetyliren, und da die angewandte Methode die energischste Art der Acetylirung darstellt [2]), so muss die zweite Verbindung als das Endproduct der Acetylirung angesehen werden.

Hiernach war es nun leicht zu entscheiden, ob die von uns aufgestellten Formeln richtig waren oder nicht. Im ersteren Falle musste nämlich Acetylverbindung II eine der Formel $C_{11}O_6H_6(CO.CH_3)_6$ entsprechende Zusammensetzung ergeben.

Wider Erwarten zeigte sich nun, dass die Uebereinstimmung unserer analytischen Resultate mit der Theorie eine nur theilweise war.

Während nämlich die erhaltenen Analysenzahlen leidlich stimmten:

Analyse: Ber. Procente: C 56.89, H 4.87.
Gef. » » 56.19, 56.21, 56.23, » 4.68, 4.70, 4.85.

erhielten wir bei der Verseifung statt 73.1 pCt. Essigsäure die viel niedereren Werthe:

Procente: 57.1 [3]), 56.2, 56.7.

Einen Anhaltspunkt für die Ursache dieser Abweichung fanden wir bald darauf in dem Verhalten der Acetylverbindung. Obwohl nämlich dieselbe nach allen Erfahrungen kein freies Hydroxyl mehr enthalten konnte, zeigte sie noch saure Reaction und zwar in dem hohen Grade, dass sie sogar doppelkohlensaure Alkalien zersetzte. Da sie nun ferner aus ihrer Lösung in diesen Medien unverändert wieder

---

[1]) Gegen 206° zersetzt sich die Schmelzflüssigkeit.

[2]) Vergl. Erwig und Königs, diese Berichte **22**, 1458 und 1464.

[3]) Zum Zwecke der Essigsäurebestimmung wurden die Acetylverbindungen durch Kochen mit einer sehr verdünnten Natronlauge ($^1/_5$ — $^1/_{10}$-Normallauge) unter Ausschluss von Kohlensäure zunächst verseift, sodann mit Phosphorsäure übersättigt und nun der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der Kolben mit den Verseifungsproducten bis an den Hals in ein auf 120° erhitztes Oelbad eingesenkt wurde. Die Essigsäure geht unter diesen Umständen relativ rasch über und kann, wenn man durch Einbringen von etwas Natronlauge in das Dampfentwickelungsgefäss für Ausschluss von Kohlensäure sorgt, mit Phenolphtaleïn als Indikator gut bestimmt werden. Da übrigens bei der Destillation kleine Mengen saurer Bestandtheile auch aus Carminsäure selbst abgespalten werden, so ist es zur Gewinnung genauerer Resultate nöthig, die Menge derselben für eine bestimmte Quantität Carminsäure durch einen besonderen Versuch zu bestimmen. Durch Abzug proportionaler Mengen erhält man dann diejenige Menge Säure, welche auf Rechnung der Verseifung zu setzen ist. Bei den vorliegenden Bestimmungen betrug der Unterschied im Maximum 1.2 pCt.

ausgefällt werden kann, wofern nur ein Ueberschuss von Alkali vermieden wird, so ergiebt sich nothwendig, dass sie Carboxyl enthält.

Versuche, die Acidität der Acetylverbindung titrimetrisch zu messen, ergaben, dass beim Hinzufügen einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat zu einer Lösung der Verbindung in reinem Aceton nach Zugabe einer gewissen Menge des Bicarbonates ein Farbenwechsel aus Gelb in Orange stattfindet. Obgleich aber derselbe etwas schwierig zu bestimmen ist, so erhielten wir nach einiger Uebung doch recht genau aufeinander passende Zahlen und zwar belief sich der Verbrauch des Bicarbonates im Mittel auf 11.94 pCt.

Analyse: Gef. Procente: 12, 11.83 und 12.

Giebt man zu der Lösung der Acetylverbindung in Aceton mehr Kaliumcarbonat, als dieser Menge entspricht, so wird die zunächst orangefarbene Lösung mehr und mehr braun. Ein nochmaliger jäher Farbenwechsel wurde aber nicht beobachtet, sondern es vollzieht sich unter dem Einfluss des überschüssigen Kaliumbicarbonates anscheinend langsam eine Verseifung.

Durch den Nachweis von Carboxyl in der Acetylverbindung war nun mit Sicherheit die Thatsache constatirt worden, dass die Carminsäure entgegen unseren früheren Anschauungen eine Carbonsäure ist und es bedurften daher unsere oben mitgetheilten Formeln nothwendig einer Correctur. Um aber in dieser Beziehung eine sichere Grundlage zu gewinnen, kehrten wir zunächst noch einmal zur Analysirung der Carminsäure selbst zurück.

Wir gingen hierbei wiederum von dem oben erwähnten Kahlbaum'schen Product aus, unterwarfen aber dasselbe noch einmal der Krystallisation.

Wie Schunck und Marchlewski[1]) — verfuhren wir hierbei anfangs so, dass wir die Säure durch langsames Verdunsten einer alkoholischen Lösung zu erhalten suchten. Da aber dieses Verfahren nicht nur langwierig, sondern wegen der grossen Schwerlöslichkeit der Carminsäure in Alkohol bei Verarbeitung grösserer Mengen auch mühsam und umständlich ist, so schlugen wir später das folgende Verfahren ein:

Carminsäure wird unter Erwärmen in ihrem 5-fachen Gewicht Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und unter Umschütteln der 4-fache Betrag des Wassers an Eisessig zugemischt. Alsdann filtrirt man die Lösung abermals und lässt sie hierauf in einem Becherglase über concentrirter Schwefelsäure stehen. Die ersten Portionen der auskrystallisirenden Carminsäure, die zu einem kleinen Theil schon während des Filtrirens zur Ausscheidung kommen, bestehen nur aus sehr kleinen Krystallen. In dem Maasse aber, wie sich die Aus-

---

[1]) Schunck und Marchlewski, diese Berichte 27, 2981.

scheidung verlangsamt, werden die Krystalle grösser, und nach Verlauf von 1—2 Tagen findet man die Wandungen des Becherglases mit prachtvoll granatrothen, oft mehr, als millimeterlangen Prismen von Carminsäure bedeckt.

Die in der beschriebenen Weise erhaltene Säure giebt unter dem Mikroskop betrachtet ein vollkommen einheitliches Bild — orangeroth durchscheinende, schief abgeschnittene Prismen, welche im polarisirten Lichte gerade Auslöschung zeigen. Bezüglich der übrigen Eigenschaften entspricht sie der schon früher erhaltenen, reinsten, amorphen Säure.

Bis jetzt nicht erwähnt ist die uns auffallende Schwerlöslichkeit der reinen Säure in kaltem Wasser, die in starkem Gegensatz zu ihrer beim Verdunsten der Lösungen sich äussernden grossen Löslichkeit steht. Auch möchten wir hier noch registriren, dass die durch Trocknen im Vacuum oder auch im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur stark dunkelnde Säure, beim Stehen in der atmosphärischen Luft sehr rasch wieder ihre ursprüngliche Farbe annimmt.

Für die Analyse bereiteten wir die krystallisirte Säure in der Weise vor, dass wir sie nach dem Abfiltriren der Mutterlauge und Nachwaschen mit einer Mischung aus 4 Vol. Eisessig und 1 Volumen Wasser zunächst wiederholt bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol digerirten und sodann sorgfältig trockneten.

Das Trocknen geschah anfänglich im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, später, da diese Art des Verfahrens viele Wochen in Anspruch nimmt, im Wasserstoffstrom bei 115—120°; neuerdings aber, um die bei höherer Temperatur leicht erfolgende Zersetzung[1]) zu vermeiden, im Vacuum bei ca. 80°.

Die Zahlen, welche wir bei der Analyse der nach diesen Methoden getrockneten krystallisirten Carminsäure erhielten, sind die folgenden:

A) Carminsäure, die im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet war:

C 53.65 pCt. H 4.32 pCt.

(Die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt.)

B) Carminsäure, die im Wasserstoffstrom bei 115—120° getrocknet war:

C 53.77 pCt. H 4.27 pCt.

(Mit CuO verbrannt.)

C) Carminsäure, die bei 80° im Vacuum getrocknet war:

I.	C 53.68 pCt.	H 4.5 pCt.	Sämmtlich
II.	» 53.80 »	» 4.7 »	mit Bleichromat
III.	» 53.75 »	» 4.4 »	verbrannt.

[1]) Die Säure ist dann in Wasser nicht mehr vollkommen klar löslich. In besonders hohem Grade zeigte dies ein versuchsweise bei 135° im Wasserstoffstrom getrocknetes Präparat. Bei der Analyse ergab dasselbe aber noch leidlich stimmende Zahlen. Gef. C 53.25 und H 4.15 pCt.

Ausserdem analysirten wir auch noch eine nach dem Verfahren von Schunck und Marchlewski krystallisirte Säure, erhielten aber auch hier dieselben Werthe.

Gef. nach dem Trocknen bei 115° im Wasserstoffstrom:

C 53.69 pCt. H 4.24 pCt.

Legt man die im Vorstehenden mitgetheilten Zahlen der Berechnung der Carminsäureformel zu Grunde, so erhält man unter Berücksichtigung des früher[1]) in der Carminsäure nachgewiesenen methylirten Naphtalinkerns und des Carboxyls als einfachsten Ausdruck der procentischen Zusammensetzung die Formel $C_{12}O_7H_{11}$.

Ber.:	C 53.93 pCt.	Gef. im Mittel:	C 53.72 pCt.
	H 4.12 »		H 4.40 »

Dieser Ausdruck verstösst nun gegen das Gesetz der paaren Atomzahlen. Wie wir in der Folge fanden, entspricht derselbe aber auch gar nicht der Molekulargrösse der Carminsäure, vielmehr belehrten uns physikalische und chemische Thatsachen, dass das Molekül der Carminsäure etwa doppelt so gross ist.

Den ersten Anhaltspunkt hierfür fanden wir in einer von uns dargestellten Anilinverbindung der Carminsäure.

Dieselbe wird leicht erhalten, wenn man Carminsäure und Anilin mit möglichst wenig 50-procentigem Alkohol durch Kochen zur Lösung bringt und die filtrirte Lösung stehen lässt. Beim Erkalten scheidet sie sich dann in rothen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol unter Zersetzung gegen 190° schmelzen.

Ihren äusseren Eigenschaften nach entspricht die Verbindung dem von Schunck und Marchlewski beschriebenen Derivat der Carminsäure. Während aber die genannten Chemiker bei der Analyse ihres Productes Zahlen fanden, welche auf ein 2 Mol. Anilin enthaltendes Derivat der Carminsäure hindeuten würden, konnten wir für unser eigenes Product eine gut auf die Formel $(2 \times C_{12}O_7H_{11})$[2]) $+ C_6H_5NH_2$ stimmende Zusammensetzung nachweisen:

Ber. für $C_{30}O_{14}NH_{29}$:

C 57.41 pCt.	H 4.62 pCt.	N 2.23 pCt.

Gef. für bei 115° im Wasserstoffstrom getrocknete Substanz:

C 56.90 pCt.	H 4.80 pCt.	N 2.93 pCt.
» 56.94 »	» 5.05 »	N 2.00 »

Hierdurch qualificirt sich unsere Verbindung als ein Additionsproduct von Carminsäure und Anilin, und da diese Verbindung wegen

[1]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 26, 2655.

[2]) Ebenso gut würde den analytischen Daten der Ausdruck ($C_{22}O_{13}H_{20} + NH_2 . C_6H_5$) entsprechen.

ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Alkalien offenbar als Salz aufgefasst werden muss, so folgt, dass das Molekül der Carminsäure thatsächlich der oben behaupteten Grössenordnung entspricht.

Ganz zu den nämlichen Resultaten führte uns die Untersuchung eines der Anilinverbindung analog erhaltenen Chinolinsalzes, welches rothe Schuppen bildet, die gegen 220° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $(2 \times C_{12}O_7H_{11}) + C_9H_7N$:

	C 59.73,	H 4.37,	N 2.11 pCt.
Gef.	» 59.49,	» 4.51,	» 2.39 »

Ferner fand die aus dem Vorstehenden erschlossene Molekulargrösse der Carminsäure auch eine Bestätigung durch Molekulargewichtsbestimmungen mit Carminsäure und deren höchster Acetylirungsstufe:

Gef. nach der Siedepunktsmethode von Beckmann mit Aethylalkohol als Lösungsmittel:

A) für Carminsäure 479 resp. 514,
B) » die Acetylverbindung 934.

Unter Zugrundelegung der Formel $C_{24}O_{14}H_{22}$ fügen sich nun auch die für die Acetylverbindungen erhaltenen analytischen Daten gut ein und zwar deuten die für die niedrige Acetylirungsstufe auf die Formel:

$$C_{24}O_{14}H_{16}(CO \,.\, CH_3)_6,$$

jene für das Endproduct auf die Formel:

$$C_{24}O_{13}H_{12}(CO \,.\, CH_3)_8.$$

Im Folgenden sind die bezüglichen Daten zusammengestellt:

Ber. für Formel I:			
	C 54.96 pCt.	H 4.32 pCt.	Essigsäure 45.8 pCt.
Gefunden:			
	C 54.76 pCt.	H 4.73 pCt.	
	» 54.48 »	» 4.79 »	Essigsäure 47.5 pCt.[1]
	» 54.32 »	» 4.60 »	
Ber. für Formel II:			
	C 56.33 pCt.	H 4.22 pCt.	Essigsäure 56.3 pCt.
Gefunden:			
	C 56.19 pCt.	H 4.68 pCt.	Essigsäure 57.1 pCt.
	» 56.21 »	» 4.70 »	Essigsäure 56.2 »
	» 56.23 »	» 4.85 »	Essigsäure 56.7 »

Wenn man mit den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Resultaten den wesentlichen Inhalt unserer früheren Publication über Carminsäure zusammenstellt, so ist auch nach unserer jetzigen Untersuchung die Carminsäure Derivat eines Hydroxynaphtochinons, dessen

[1]) Bedarf einer nochmaligen Controlle.

vermuthete zahlreiche Hydroxyle wir durch die Acetylirung nachweisen konnten. Es haben aber die neuerlich gefundenen Thatsachen: die Anwesenheit eines Carboxyls, die Verdoppelung der Formel und die Anzahl der gefundenen Hydroxyle die Verhältnisse sehr complicirt und es darf nicht verschwiegen werden, dass eine Aenderung der empirischen Formel $C_{24}O_{14}H_{22}$ in beispielsweise die Formel $C_{22}O_{13}H_{20}$ in den analytischen Zahlen und in den Molekulargewichten nicht sehr erhebliche Unterschiede bedingen würde.

Wir hoffen in diese Verhältnisse in Bälde Klarheit zu bringen und haben diesbezügliche, entsprechende Versuche in Angriff genommen.

Hrn. Schuhmann sei für seine Unterstützung bester Dank ausgesprochen!

---

312. M. Nencki: Ueber organische Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst Eisenchlorid.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Seit der Einführung des Aluminiumchlorids durch Friedel und Crafts, hat dieses Reagens in der Synthese organischer Verbindungen die allgemeinste und fruchtbarste Anwendung gefunden. Das dem Aluminiumchlorid so nahe stehende Eisenchlorid erwies sich, allerdings nach nur wenigen damit angestellten Versuchen, als schwächer wirkend, die Ausbeuten waren weniger günstig und nur für die Darstellung von Ketonsäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden hat das Eisenchlorid Anwendung gefunden[1]. Im verflossenen Jahre habe ich meine Untersuchungen über die Synthesen von Oxyketonen wieder aufgenommen und dabei auch das sublimirte Eisenchlorid als Condensationsmittel angewendet. Die erhaltenen, in einigen Fällen sehr günstigen Resultate veranlassten mich, die Anwendung des sublimirten Eisenchlorids für organische Synthesen eingehender zu studiren. Gemeinschaftlich mit meinen Mitarbeitern, M. Bialobrzeski und E. Stoeber, habe ich in der aromatischen Reihe eine Anzahl von Verbindungen dargestellt und mich überzeugt, dass nicht allein verschiedene Synthesen mittelst Eisenchlorid fast quantitativ bewerkstelligt werden können, sondern es gelang uns, einzelne Verbindungen wie z. B. Acetsalicylsäure $C_6H_3(OH)(CO_2H)(COCH_3)$ darzustellen, welche ich bis jetzt auf andere Weise nicht erhalten konnte.

Nach meinen bisherigen Erfahrungen sind nur halogen-substituirte Verbindungen zu Synthesen mittelst Eisenchlorid geeignet. Aus Säure-

---

[1]) Vgl. K. Elbs: Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Bd. 2, S. 172 und Hamonet, diese Berichte 22, S. 766.

hydraten und Phenolen gelingt es nicht Oxyketone darzustellen, wie dies z. B. aus Eisessig und Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. s. w. bei Anwendung von Chlorzink mir seiner Zeit gelungen ist. Für die meisten Synthesen ist auf ein Aequivalent des Phenols oder des Kohlenwasserstoffes 1 Aeq. des Eisenchlorids nöthig, wobei das Letztere allmählig und in kleinen Portionen eingetragen wird. In einigen Fällen jedoch, wie z. B. bei der Darstellung von Butyltoluol aus Toluol und tertiärem Butylchlorid genügt ein minimaler Zusatz von Eisenchlorid zu dem äquivalenten Gemisch beider Componenten um eine stürmische Salzsäureentwickelung einzuleiten, wobei die Reaction mit fast quantitativer Ausbeute ohne weiteren Zusatz von Eisenchlorid sich vollzieht. Für mehratomige Phenole sind von dem Halogenradical so viel resp. mehr Aequivalente, als das Phenol Hydroxyle enthält, anzuwenden. So z. B. um das Acetphloroglucin $= C_6H_2(COCH_3)(OH)_3$ zu erhalten, sind auf 1 Aeq. Phloroglucin, 4 Aeq. Acetylchlorid anzuwenden. Meistens findet schon beim Vermischen des Säurechlorids mit den Phenolen unter Erwärmung und Salzsäureentwickelung die Esterbildung statt. Erst beim Eintragen von Eisenchlorid entstehen die Ketone. Oefters ist es nöthig, durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaction zu unterstützen. Nach vollendeter Einwirkung werden die entstehenden Ester der Ketone durch Kochen mit Wasser zerlegt. Wie mit Aluminiumchlorid, so auch hier, geben die Halogenradicale mit Kohlenwasserstoffen bessere Ausbeute, als wie mit Phenolen oder Carbonsäuren. Aus Nitrophenol und Acetylchlorid konnten wir direct kein Nitrooxyketon erhalten; wohl aber aus dem *o*- und *p*-Chlorphenol die entsprechenden gechlorten Oxyacetophenone. Auch hier, wie mit Aluminiumchlorid, reagiren die Säurechloride viel glatter, als die Chloralkyle. Eine Eigenthümlichkeit in der Wirkung des Eisenchlorids ist die, dass aus Säurechloriden und einigen Phenolen, nicht Mono- sondern Diketone entstehen. So erhielten wir aus Acetylchlorid und Resorcin resp. Pyrogallol nicht das Resacetophenon und Gallacetophenon, sondern das schon früher in meinem Laboratorium in Bern durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorzink und Phosphoroxychlorid aus Eisessig und den respectiven Monoketonen von Hrn. P. Crépieux[1]) dargestellte Reso- und Gallo-diacetophenon:

$$C_6H_2(COCH_3)_2(OH)_2 \text{ und } C_6H(COCH_3)_2(OH)_3.$$

Ueberhaupt verhalten sich Säurehydrate resp. Säurechloride und Phenole gegen jedes der Condensationsmittel sozusagen individuell. Aus Hydrochinon und Acetylchlorid haben wir beim Erhitzen mit Eisenchlorid nur den Ester: $C_6H_4(OCOCH_3)_2$ erhalten können, während beim Erhitzen von Hydrochinon mit Eisessig und Chlorzink das Chinacetophenon, $C_6H_3(COCH_3)(OH)_2$, von uns seiner Zeit erhalten

[1]) Bull. soc. chim. (3) 6, 151, 1890.

wurde. Ein weiteres Beispiel dafür ist das Verhalten der Phenole gegen Chloressigsäure. Mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid erhitzt gehen Pyrocatechin und Pyrogallol in die entsprechenden gechlorten Ketone:

$$C_6H_3(OH)_2(COCH_2Cl) \text{ und } C_6H_2(OH)_3(COCH_2Cl)$$

über. Aus Phenol und Guajacol konnten wir unter gleichen Bedingungen nur die entsprechenden Ester erhalten. Resorcin lieferte ein harziges, fluorescirendes Product. Das über die Phenole und Säureradicale Gesagte gilt übrigens auch einerseits von den Kohlenwasserstoffen, Carbonsäuren u. s. w., andererseits von den damit zu combinirenden Radicalen. Wir können nicht mit Bestimmtheit voraussagen, welches Product aus gegebenen Componenten bei Anwendung des einen oder des anderen Condensationsmittels entstehen wird. In den folgenden Mittheilungen wollen wir die bis jetzt von uns mittelst Eisenchlorid erhaltenen Verbindungen näher beschreiben.

---

313. M. Nencki und E. Stoeber: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf Benzol und die einatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid.

(Eingegangen am 12. Juni; vorgetr. in der Sitzung v. Hrn. Liebermann.)

Werden in ein Gemisch von 5 Gewichtstheilen Benzol und 7 Gewichtstheilen Benzoylchlorid 7 Gewichtstheile sublimirten Eisenchlorids in kleinen Portionen eingetragen, so findet nach jedem Zusatz des Eisenchlorids eine lebhafte Entwickelung von Salzsäure statt und zuletzt erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Durch Auswaschen mit Wasser und hierauf mit verdünnter Sodalösung werden aus dem Krystallkuchen das entstandene Eisenchlorür und die Benzoësäure entfernt, wobei eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit hinterbleibt. Sie wurde im Scheidetrichter getrennt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der syrupöse, gefärbte Rückstand aus einem Fractionirkölbchen destillirt, wobei die über 200° aufgefangene Fraction meistens krystallinisch erstarrt. Durch nochmalige Destillation wird daraus reines Benzophenon, das bei 48° schmilzt und bei 279° siedet, erhalten. Die Elementaranalyse ergab darin 85.46 pCt. C und 5.72 pCt. H. Die Formel $C_{13}H_{10}O$ verlangt 85.61 pCt. C und 5.49 pCt H. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol als Lösungsmittel ergab die Zahl 185. Das Molekulargewicht des Benzophenons ist = 182. Die Ausbeute an Benzophenon beträgt etwa 70 pCt. der theoretischen.

Auf ähnliche Weise wird aus Benzol und Acetylchlorid das Acetophenon erhalten, wobei zweckmässig auf 7 Gewichtstheile Benzol 8 Gewichtstheile Acetylchlorid und 8 Gewichtstheile Eisenchlorid angewendet werden. Das Eisenchlorid wird in kleinen Portionen eingetragen; um die stürmische Einwirkung zu mässigen, ist es gut, die Flüssigkeit mit etwas Schwefelkohlenstoff zu verdünnen. Es empfiehlt sich ferner, bei diesen Synthesen einen weithalsigen Kolben, der mit doppelt durchbortem Kork verschlossen ist, zu benutzen. Die eine Bohrung des Korkes ist für ein längeres Glasrohr oder einen aufgerichteten Kühler bestimmt, durch welchen die Salzsäure entweicht resp. die Dämpfe von Acetylchlorid, Benzol etc. condensirt werden. Durch die zweite, weitere Bohrung geht ein kurzes Glasrohr hindurch, das mittelst eines Kautschukschlauches mit einer Glasbirne verbunden ist, in welcher das abgewogene Eisenchlorid sich befindet. Auf diese Weise kann das Eisenchlorid zu dem Kolbeninhalt ohne den Kolben zu öffnen in kleinen Portionen zugesetzt werden. Ist alles Eisenchlorid eingetragen, so wird der Kolben noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird sodann zur Entfernung des Eisenchlorürs mit Wasser gewaschen, im Scheidetrichter getrennt, das braun gefärbte Oel über P_2O_5 getrocknet und aus einem Fractionirkolben destillirt. Das erhaltene Acetophenon, nochmals rectificirt, erstarrte beim Abkühlen krystallinisch und gab bei der Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung mit der Formel: C_8H_8O übereinstimmende Zahlen.

Wie mit Benzol reagiren die Säurechloride, bei Gegenwart von Eisenchlorid, auch mit Phenolen. Aus Acetylchlorid und Phenol wurde auf folgende Weise das *p*-Oxyacetophenon erhalten. 5 Gewichtstheile Phenol werden in der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, hierauf 6 Gewichtstheile Acetylchlorid hinzugesetzt und in kleinen Portionen 7 Gewichtstheile Eisenchlorid hineingeschüttet. Das Reactionsproduct wurde zuerst mit Wasser gewaschen und hierauf im Dampfstrome destillirt. In das Destillat geht in geringen Mengen unverändertes Phenol über. Der nicht flüchtige Antheil wird noch heiss filtrirt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Erkalten das *p*-Oxyacetophenon aus. Der restirende harzige Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt und, nach Abdestilliren des Letzteren, der Rückstand aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholte Krystallisation unter Zusatz von Thierkohle wurde die Substanz in schneeweissen Krystallnadeln erhalten, die bei 108^0 schmelzen und bei der Verbrennung 70.38 pCt C und 6.10 pCt. H ergaben. Die Formel: $C_8H_8O_2$ verlangt 70.59 pCt. C und 5.88pCt. H. Aus 100 g Phenol erhielten wir durchschnittlich 30 g des Ketons als Rohprodukt. Wie zu erwarten war, ist hier das Acetyl in die Para-

stellung eingetreten, denn dem Schmelzpunkte und den übrigen Eigenschaften nach ist unsere Verbindung identisch mit dem *p*-Oxyacetophenon von Klingel[1]); der einzige Unterschied besteht darin, dass die wässrige Lösung der Substanz von Klingel nach seiner Angabe durch Eisenchlorid braun gefärbt wird, während unser Product sich damit rothviolett färbt.

Durch 5-stündiges Kochen am Rückflusskühler mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung haben wir das Phenylhydrazon des Ketons erhalten, das sich beim Erkalten in gelben Nadeln abscheidet. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, schmolz das Phenylhydrazon bei 136° und ergab bei der Analyse 12.66 pCt. N; die Formel: $OH . C_6H_4 . C . (CH_3) : N_2H . C_6H_5$ verlangt 12.39 pCt. N. Die wässrige Lösung des Ketons mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, giebt ein Dibromproduct, das sich sofort in weissen Nadeln abscheidet. Eine Brombestimmung ergab darin 54.80 pCt. Br. Die Formel: $C_8H_6Br_2O_2$ verlangt 54.42 pCt. Br. Wird das Paraoxyacetophenon mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. zum Kochen erhitzt, so entsteht ein selbst in heissem Wasser nur wenig lösliches Trinitroproduct. Nach wiederholter Krystallisation aus verdünntem Alkohol ergaben die im Vacuo getrockneten Krystalle 15.9 pCt. N. Die Formel: $C_8H_5(NO_2)_3O_2$ verlangt 15.49 pCt. N.

Gleich wie Phenol verhalten sich auch die drei isomeren Kresole. Genauer untersucht haben wir nur die aus Acetylchlorid und *o*- resp. *m*-Kresol erhaltenen Ketone. Das aus *o*-Kresol erhaltene Methyloxyacetophenon ist identisch mit dem von Klingel[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Amidoacetyltoluol und Zersetzung des Diazochlorids erhaltenen Keton. Die Seitenketten sind also hier in der Stellung: $CH_3 : OH : CH_3CO = 1 : 2 : 5$. Das ähnlich wie das Oxyacetophenon erhaltene Product krystallisirte in weissen flachen Prismen, die bei 104° schmelzen und ergab bei der Verbrennung: C 72.10 pCt. und H 6.94 pCt. Die Formel: $C_9H_{10}O_2$ verlangt C 72.0 pCt. und H 6.67 pCt. Durch Eisenchlorid wurde die wässrige Lösung dieses Ketons braun gefärbt. Das aus *m*-Kresol erhaltene Acetoketon ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich, viel leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 126°. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Ihre Verbrennung ergab: 71.87 pCt. C und 7.01 pCt. H. Berechnet für $C_9H_{10}O_2$ C 72.0 pCt. H 6.67 pCt. Durch directe Versuche haben wir die Stellung der Seitenketten hier nicht bestimmt. Der Analogie nach ist jedoch auch hier anzunehmen, dass

---

[1]) Diese Berichte 18, 2691.

[2]) Diese Berichte 18, 2699.

das Acetyl in die para-Stellung zum Hydroxyl eingetreten ist und dem Keton die Structur: $C_6H_3 . \overset{1}{CH_3} . \overset{3}{(OH)} . \overset{6}{CO}CH_3$ zukommt.

Bemerkenswerth ist es, dass unter den gleichen Bedingungen und selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade aus Phenol und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid kein Oxybenzophenon, sondern nur der Benzoësäurephenolester erhalten werden konnte. Die nach vollendeter Reaction mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschenen und aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle schmolzen bei 69°, ergaben bei der Verbrennung 78.75 pCt. C und 5.22 pCt. H — die Formel $C_{13}H_{10}O_2$ verlangt 78.80 pCt. C und 5.05 pCt. H —; durch Erwärmen mit verdünnten Aetzalkalien wurden sie in Phenol und Benzoësäure gespalten. Kurz, sie zeigten alle Eigenschaften des Benzoësäurephenolesters.

Aus *p*-Chlorphenol (6 Gew.-Th.), Acetylchlorid (8 Gew.-Th.) und Eisenchlorid (8 Gew.-Th.) haben wir das *p*-Chloroxyacetophenon erhalten. Nach vollendeter Einwirkung wurde die braune, syrupöse Schmelze mit Wasser gewaschen, und der Rückstand im Dampfstrome destillirt. In die Vorlage geht das Keton ölig über und erstarrt bald krystallinisch. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wurde es in glänzenden Krystallschuppen erhalten, die bei 55° schmelzen und in heissem Wasser wenig löslich sind. Das Keton giebt mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, und seine Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Seine Elementaranalyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_7ClO_2$.

Ber. Procente:	C 56.30,	H 4.11,	Cl 20.82.
Gef. »	» 56.14,	» 4.30,	» 20.70.

Das auf ähnliche Weise aus *o*-Chlorphenol und Acetylchlorid entstehende Keton wurde, nach Entfernung des Eisens durch Waschen mit kaltem Wasser, durch Auskochen des Rückstandes mit siedendem Wasser erhalten. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das Keton anfangs ölig ab. Beim Schütteln erstarrt es aber bald krystallinisch. Wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die erhaltenen Krystallnadeln bei 96° und ergaben bei der Verbrennung mit der Formel $C_8H_7ClO_2$ übereinstimmende Zahlen. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Mit Phenylhydrazin wurde ein in gelben Nadeln krystallisirendes Hydrazon erhalten, das sich aber an der Luft unter Braunfärbung zersetzt.

Aus *o*-Chlorphenol (5 Gew.-Th.), Benzoylchlorid (6 Gew.-Th.) und Eisenchlorid (6 Gew.-Th.) haben wir auch das Chloroxybenzophenon dargestellt. Die Reactionsmasse wurde zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit heissem Wasser ausgekocht. Beim Erkalten des Filtrates krystallisirt fast nur Benzoësäure aus, da das Keton selbst in heissem Wasser fast unlöslich ist. Der in heissem Wasser ungelöste Rückstand

wurde hierauf in Alkohol gelöst und zu dem alkoholischen Filtrate, bis zur bleibenden Trübung, Wasser zugesetzt. Beim ruhigen Stehen krystallisirte jetzt das Keton in gelben Nadeln aus, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, sodann über Schwefelsäure getrocknet, bei 176° schmolzen und bei den Analysen 67.15 pCt. C, 3.96 pCt. H und 15.21 pCt. Cl ergaben. Die Formel $C_6H_5 . CO . C_6H_3Cl . OH$ verlangt 67.10 pCt. C, 3.87 pCt. H und 15.27 pCt. Cl. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult, bei Anwendung von Phenol als Lösungsmittel, ergab uns die Zahl 233. Das Molekulargewicht des Chloroxybenzophenons ist = 232.5. Dieses Keton ist in Alkalien, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt. An der Luft nehmen die gelblichen Krystalle Rosafärbung an. Mit Phenylhydrazin haben wir ein braungelbes, öliges Product erhalten, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Anlässlich dieser Versuche haben wir auch die Einwirkung des sublimirten Eisenchlorids auf einige aromatische Aldehyde geprüft. Die Einwirkung ist meistens sehr heftig, und es wurden keine krystallinischen, sondern nur amorphe oder harzige Producte erhalten. Nur Salicylaldehyd lieferte uns mit Eisenchlorid einen rothen Farbstoff, den schon früher im Laboratorium des Einen von uns Hr. A. Bourquin[1]) durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Salicylaldehyd erhalten und analysirt hat. Zu 4 Gew.-Th. Salicylaldehyd wird 1 Gew.-Th. Eisenchlorid in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser gefällt, gewaschen, in Alkohol gelöst und aus dem alkoholischen Filtrate der rothe Farbstoff durch Wasserzusatz gefällt. Die weitere Reinigung des flockig abgeschiedenen Farbstoffs geschah nach dem von Bourquin angegebenen Verfahren. Die Elementaranalyse des Productes ergab 74.5 pCt. C und 4.60 pCt. H. Die von Bourquin für den Farbstoff aufgestellte Formel $C_{14}H_{10}O_3$ verlangt 74.34 pCt. C und 4.42 pCt. H. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab uns die Zahl 223, berechnet 226. Bourquin nimmt an, dass der Farbstoff durch Austritt von Wasser aus 2 Salicylaldehydmolekülen entsteht und nach der Formel:

$$HO . C_6H_4 . \overset{\diagup O \diagdown}{C = C} . C_6H_4 . OH$$

constituirt ist.

---

[1]) Diese Berichte **17**, 502 u. 504.

314. M. Bialobrzeski: Ueber das tertiäre *p*-Butyltoluol und seine Nitroproducte.

(Eingegangen am 12. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Nach den Untersuchungen von Baur[1]) entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid, sowohl aus dem Isobutylchlorid resp. -bromid, wie aus dem tertiären Butylbromid und Toluol, das gleiche tertiäre Butyltoluol $= C_6H_4(CH_3).C(CH_3)_3$, und zwar tritt das Butyl in die meta-Stellung ein. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhielt Baur aus diesem Kohlenwasserstoffe die *m*-Butylbenzoësäure und Isophtalsäure. Das Trinitroproduct des *m*-Butyltoluols ist bekanntlich der künstliche Moschus. Es war nun von Interesse zu ermitteln, ob bei Ersatz des Aluminiumchlorids durch Eisenchlorid, die gleichen Producte entstehen werden. Ich habe zu dem Zwecke in einem trockenen geräumigen Kolben gleiche Gewichts-Theile (äquivalente Mengen) von Toluol und tertiärem Butylchlorid mit einer Messerspitze sublimirten Eisenchlorids versetzt, worauf gleich eine heftige Salzsäureentwickelung erfolgte und ohne weiteren Zusatz von Eisenchlorid zu Ende ging. Es ist deshalb zweckmässig, nicht mehr, als wie etwa je 100 g der beiden Componenten in Arbeit zu nehmen und, sobald nach Zusatz von Eisenchlorid die Salzsäureentwicklung beginnt, den Kolben mit einem Kühler zu verbinden. Ist die Gasentwickelung zu Ende, so wird Wasser zugesetzt, das aufschwimmende Oel im Scheidetrichter getrennt und im Dampfstrome destillirt. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel wird wieder im Scheidetrichter getrennt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und rectificirt. Nach dem Abdestilliren des geringen Vorlaufs steigt der Quecksilberfaden rasch in die Höhe, und zwischen 180 - 200° geht fast das ganze Destillat über. Das Destillat wurde noch einmal rectificirt und in drei Fractionen: von 180—191°, von 191—193° und von 193—200° aufgefangen. Der grösste Theil des Destillates ging zwischen 189—190° bei 758 mm B. über. Diese Fraction — eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem spec. Gewicht 0.8784 bei 0° und 0.8611 bei 23° — wurde analysirt und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen: 88.92 pCt. C und 10.56 pCt H.

Die Formel: $C_6H_4{<}^{CH_3}_{C_4H_9}$ verlangt: 89.19 pCt. C und 10.81 pCt. H.

Aus Isobutylchlorid und Toluol entsteht bei Gegenwart von Eisenchlorid dasselbe tertiäre Butyltoluol. Es findet also eine Umlagerung des Isobutyls in das tertiäre Butyl statt. Die Einwirkung ist hier viel träger, und es musste viel mehr, etwa ebensoviel Eisenchlorid wie

[1]) Diese Berichte **24**, 2832, und **27**, 1606.

das Gewicht des angewandten Toluols, zugesetzt werden. Auch die Ausbeute ist viel geringer. Aus 30 g tertiären Butylchlorids erhielt ich 20 g reinen Butyltoluols; aus 30 g Isobutylchlorid dagegen nur 13 g. Die Elementaranalyse der zwischen 188—191° siedenden Fraction ergab: 88.94 pCt. C und 10.92 pCt H. Das specifische Gewicht des aus Isobutylchlorid erhaltenen Butyltoluols habe ich bei 0° zu 0.8793 und bei 23° zu 0.8614 gefunden.

Ich versuchte nun das erhaltene Butyltoluol in den künstlichen Moschus zu verwandeln. Obgleich ich aber genau nach der Vorschrift von Baur verfuhr, erhielt ich aus allen den drei zwischen 180—200° siedenden Fractionen statt des Trinitro- nur ein Dinitrobutyltoluol. Die zwischen 180-191° siedende Fraction mit dem 5-fachen Gewichte des Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure (1 Theil Salpetersäure specifisches Gewicht 1.52 auf zwei Theile rauchende Schwefelsäure) neun Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, gab mir ein Nitroproduct, das nach dem Waschen mit Wasser anfangs ölig abgeschieden wurde, aber beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol krystallinisch erstarrte und nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol bei 94—95° schmolz. Dieses Product hatte einen ganz schwachen Moschusgeruch und ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure 11.88 pCt. N und 11.92 pCt. N. Die Formel $C_6H_2:(NO_2)_2.(CH_3).C_4H_9$ verlangt: 11.86 pCt. N. Auf ganz gleiche Weise behandelt, gab die zwischen 191—193° siedende Fraction dasselbe bei 95° schmelzende Dinitroproduct. Eine vollständige Elementaranalyse ergab mir folgende Zahlen: C 55.47 pCt., H 5.74 pCt. und 12.1 pCt. N. Die Formel des Dinitrobutyltoluols verlangt C 55.46, H 5.88 pCt. und N 11.76 pCt. Das durch Schmelzpunktserniedrigung des Phenols in dem Abel-schen Apparate bestimmte Molekulargewicht ergab mir die Zahl 248, ber. 238. Auch die zwischen 183—200° siedende Fraction, auf gleiche Weise nitrirt, ergab dasselbe bei 94—95° schmelzende Dinitroproduct. Gef. C 55.55 pCt., H 5.89 pCt. und N 11.86 pCt. Als ich dieses Dinitroproduct mit der Mischung von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure 5 Minuten lang zum Sieden erhitzte, blieb die Substanz unverändert. Durch Ausfällen mit Wasser, Auswaschen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, habe ich sie wieder rein, vom Schmelzpunkt 94—95°, erhalten. Das Dinitroproduct entsteht übrigens auch, wenn die Nitrirung in der Kälte vorgenommen wird. Zu der in einer Kältemischung befindlichen, stark abgekühlten Säuremischung, setzte ich allmählich den Kohlenwasserstoff hinzu, schüttelte von Zeit zu Zeit um, und nach 2 Stunden setzte ich zu dem Gemenge viel Wasser hinzu. Das abgeschiedene Oel erstarrte bald krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz es nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 94—95° und enthielt

2.17 pCt. Stickstoff. Aus den alkoholischen Mutterlaugen habe ich, n geringer Menge, bei etwa 35° schmelzende Krystalle erhalten, die ıur 9.63 pCt. Stickstoff enthielten und danach wahrscheinlich aus inem Gemisch von Mono- und Dinitrobutyltoluol bestanden.

Da ich aus dem mittels Eisenchlorid erhaltenen Butyltoluol kein Trinitroproduct darstellen konnte, so wurde es mir zweifelhaft, dass nein Kohlenwasserstoff identisch mit dem Butyltoluol von Baur sei.

Nach den Untersuchungen des genannten Autors gehört sein Kohlenwasserstoff der *m*-Reihe an. Um die Frage aufzuklären, habe ch daher meinen Kohlenwasserstoff oxydirt und zunächst daraus nittels Chromsäure die *p*-Butylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 164° erhalten und die Letztere durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in Terephtalsäure übergeführt. Daraus geht also hervor, dass aus Toluol und tertiärem Butylchlorid mittels Aluminiumchlorid das *m*-Butyltoluol, bei der Einwirkung von Eisenchlorid dagegen das *p*-Butyltoluol entsteht. Weil die *p*-Stellung in meinem Kohlenwasserstoffe besetzt ist, lassen sich nur zwei Nitrogruppen in das Butyltoluol einführen, während das *m*-Butyltoluol die Einführung von drei Nitrogruppen zulässt.

Die zwischen 191—193° siedende Fraction des Kohlenwasserstoffes wurde mit Chromsäure oxydirt — (auf 1 Gewichtstheil des *p*-Butyltoluols 10 Gewichtstheile Chromsäure in Essigsäure gelöst). Anfangs wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, hernach erhitzte sich die Flüssigkeit mit jedem Zusatz der Chromsäure-Lösung und die Oxydation verlief ziemlich heftig. Nach dem Erkalten wurde die dicke Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt, worauf sich in geringer Menge gelbe Krystalle, leicht in Alkohol und Aether löslich, von angenehmem, ananasartigem Geruch, abschieden. Leider reichte die erhaltene Quantität für die Verbrennung nicht aus. Das Filtrat davon wurde mit Ammoniak übersättigt, von Ungelöstem abfiltrirt, und die klare Lösung mit Salzsäure gefällt. Es entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol, aus welchem er sich beim Erkalten in farblosen mikroskopischen Nadeln abscheidet, umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmolz die erhaltene Säure bei 164° und ergab bei der Verbrennung C 73.86 pCt. und H 7.76 pCt. Die Formel $C_6H_4 . C(CH_3)_3.CO_2H$, verlangt C 74.16 pCt. und H 7.86 pCt. Das Molekulargewicht, nach der Raoult'schen Methode in Phenol bestimmt, ergab die Zahl 170, ber. 178. Das Silbersalz, durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhalten, bildet einen weissen, amorphen Niederschlag, der nach dem Trocknen 38.03 pCt. Ag enthielt. Die Formel $C_6H_4.C(CH_3)_3.CO_2Ag$ verlangt 37.89 pCt. Ag. Die von mir erhaltene Säure ist identisch mit der *p*-Butylbenzoësäure, die W. Kelbe

und G. Pfeiffer[1]) aus Toluol und Isobutylbromid erhalten haben und ist demnach nicht die Iso- sondern die tertiäre *p*-Butylbenzoësäure = $C_6H_4 . C \vdots (CH_3)_3 . CO_2H$.

Die Ausbeute an der Säure ist eine sehr gute, und ausser der minimalen Menge der oben erwähnten krystallinischen Substanz von angenehmem Geruch, habe ich keine anderen Nebenproducte erhalten. Die *p*-Butylbenzoësäure habe ich dann durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure — (auf 1 Th. Säure vom 1.3 spec. Gew. 2 Th. Wasser) — auf 180° im zugeschmolzenen Rohr, während 3 Stunden zu Terephtalsäure oxydirt. Die im Rohr befindlichen Krystalle wurden abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, und die auf dem Filter zurückgebliebene Säure in ihr Ammoniaksalz verwandelt, aus welchem durch Salzsäurezusatz die freie Säure abgeschieden wurde. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate, ergab mir 58 pCt. C und 4 pCt. H. Die Formel $C_6H_4(CO_2H)_2$ verlangt 57.83 pCt. C, 3.61 pCt. H. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmelzen die Krystalle nicht. Ihre Identität mit der Terephtalsäure habe ich ausserdem durch die Darstellung des schwer löslichen Baryumsalzes und des Methylesters nachgewiesen. Zur Gewinnung dieses Esters wurde zunächst aus dem Ammoniaksalze das Silbersalz bereitet, welches mit überschüssigem Jodmethyl 4 Stunden lang am Rückflusskühler, auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Der erhaltene Ester, aus Alkohol umkrystallisirt und getrocknet, schmolz im Capillarrohr bei 140° und ergab bei der Verbrennung 62.20 pCt. C und 5.21 pCt. H. Die Formel $C_6H_4(CO_2CH_3)_2$, verlangt 61.85 pCt. C und 5.15 pCt. H.

---

315. M. Bialobrzeski und M. Nencki: Ueber die Acetsalicylsäure.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Zur Darstellung dieser Säure werden 80 g Salicylsäure mit 100 g Acetylchlorid übergossen, und in die Flüssigkeit in kleinen Portionen 100 g Eisenchlorid eingetragen. Bei Zusatz von Eisenchlorid findet sofort eine lebhafte Reaction statt, und es entsteht zunächst der Acetylester der Salicylsäure. Bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid wird die Masse wieder flüssig und färbt sich dunkel. Tritt nach weiterem Zusatz von Eisenchlorid keine lebhaftere Salzsäureentwickelung ein, so wird der Kolbeninhalt über freier Flamme unter Umschwenken erwärmt, wobei die Temperatur der Schmelze bis auf 110° steigt. Höher, als wie auf 115° zu erwärmen, ist nicht rathsam. Nach etwa einer Viertel-

---

[1]) Diese Berichte 18, 1725. vid. errata p. 3449

stunde, nachdem alles Eisenchlorid eingetragen, lässt man erkalten, übergiesst die Schmelze mit kaltem Wasser, giesst die wässrige, tiefroth gefärbte Lösung ab und wäscht noch 1—2 mal mit kaltem Wasser nach. Die zurückbleibende gelbe Masse wird jetzt mit siedendem Wasser ausgezogen, worin sie sich allmählich ganz auflöst. Die heiss filtrirte, tiefrothe Lösung wird mit Salzsäure bis zur Entfärbung versetzt, worauf sich beim Erkalten die Acetsalicylsäure in gelben Nadeln abscheidet. Der nach 24-stündigem Stehen entstandene krystallinische Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die gelblich gefärbte Säure kann durch Kochen mit etwas Kaliumpermanganat entfärbt werden. Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab uns 59.92 pCt. C und 4.40 pCt. H. Die Formel $C_6H_3(OH)(COCH_3)(CO_2H)$ verlangt 60.0 pCt. C und 4.44 pCt. H. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab die Zahl 186, ber. 180. Im Capillarröhrchen schmilzt die Säure bei 210°. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist die Säure leicht löslich; sehr wenig in Wasser. (1 Theil der Säure in 945 Theilen Wasser.) Die Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Aus 100 g Salicylsäure werden 30 g Acetsalicylsäure erhalten.

Um das Oxim der Säure zu erhalten, haben wir 3 g der Substanz mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 3 g Kalihydrat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler drei Stunden lang erwärmt. Hierauf wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Das Oxim fällt dabei aus in Form weisser Krystallnadeln, die abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bei 175° schmelzen. Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Oxims violet gefärbt. Bei der Verbrennung des Oxims erhielten wir 55.0 pCt. C, 4.70 pCt. H und 7.16 pCt. N. Die Formel $C_6H_3(OH)(C(:NOH).CH_3)(CO_2H)$ verlangt C 55.38 pCt, H 4.61 pCt. und N 7.17.

Zur Darstellung des Hydrazons haben wir ein Gewichtstheil der Säure mit 3 Gewichtstheilen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde die Lösung bis auf ein Drittel verdunstet und abgekühlt, wobei die Flüssigkeit krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf dem Filter mit 10-proc. Salzsäure, bis das Filtrat farblos ablief, und hierauf mit Wasser bis zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen. Das so erhaltene Hydrazon bildet gelbe Nadeln, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid violet gefärbt. Bei dem Versuch, die Krystalle umzukrystallisiren, fand eine theilweise Zersetzung statt. Die Elementaranalyse des Hydrazons ergab: 66.44 pCt. C, 4.98 pCt. H und 10.54 pCt. N. Die Formel

$C_6H_3(OH)(C[:N.NH.C_6H_5].CH_3)(CO_2H)$ verlangt: 66.66 pCt. C, 5.18 pCt. H und 10.37 pCt. N.

Von den Salzen der Acetsalicylsäure haben wir das Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Baryum-Salz genauer untersucht. Sie sind in Wasser leicht löslich und die Lösungen werden, ähnlich wie die der freien Säure, durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Das Natriumsalz, durch genaue Neutralisation der Säure mit Natronlauge und Verdunsten der wässrigen Lösung erhalten, krystallisirt in weissen Tafeln, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten und in Alkohol nur wenig löslich sind. Bei 110° getrocknet verlor das lufttrockene Salz 21.09 pCt. an Gewicht. Die Formel $C_9H_7O_4.Na + 3H_2O$ verlangt 21.49 pCt. Gefunden in dem getrockneten Salze 11.70 pCt. Na, berechnet 11.38 pCt. Na. Das auf gleiche Weise dargestellte Kaliumsalz krystallisirte in gelblichen, mikroskopischen Nadeln, die in Alkohol ebenfalls schwer löslich sind. Das lufttrockene Salz verlor bei 110° 4.1 pCt. an Gewicht und enthielt dann 18.0 pCt. K. Berechnet für $C_9H_7O_4.K + \frac{1}{2}H_2O$ ein Gewichtsverlust von 3.96 pCt. und für das trockene Salz 17.88 pCt. K. Das Ammoniumsalz, durch Auflösen der Säure in wässrigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung erhalten, ist nach der Formel $C_9H_7O_4.NH_4 + H_2O$ zusammengesetzt und bildet lange Nadeln, die in Alkohol viel leichter löslich sind, als die vorigen Salze. Das Krystallwasser entweicht bei 110° vollständig. Wird die Acetsalicylsäure in Wasser suspendirt und mit kohlensaurem Baryum gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit stark roth. Aus der heiss filtrirten und auf ein kleineres Volumen eingedampften Lösung, schied sich ein mikroskopisch krystallinischer, roth gefärbter Niederschlag ab, der aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen, röthlich gefärbten Krystalle sind in kaltem Wasser nur wenig löslich; viel leichter in heissem. In Alkohol unlöslich. Das Salz ist nach der Formel $(C_9H_7O_4)_2.Ba + 2H_2O$ zusammengesetzt. Das Krystallwasser entweicht erst vollständig bei 150°. Gef. 7.0 pCt. Ber. für die obige Formel 6.78 pCt. Gewichtsverlust. Gef. im trockenen Salze 27.9 pCt. Ba. Ber. 27.67 pCt. Ba.

In welcher Stellung in der Acetsalicylsäure das Acetyl relativ zum Hydroxyl sich befindet, haben wir bis jetzt durch directe Versuche nicht ermittelt. Mit Kaliumpermanganat wurde die Säure entweder ganz oxydirt oder blieb unverändert. Bei der Oxydation, selbst mit verdünnter Salpetersäure, entsteht ein schwer zu entfernendes Nitroproduct. Auch das Schmelzen mit Kali führte uns nicht zum Ziele. Aller Wahrscheinlichkeit nach befindet sich auch hier das Acetyl zum Hydroxyl in der *p*-Stellung.

Durch die Einführung des Acetyls in den Benzolkern wurde die antiseptische Wirkung der Salicylsäure wesentlich abgeschwächt. In wässrigen, bei der Bruttemperatur gesättigten Lösungen der Säure

wird Zucker durch die Hefe vergährt. Ebenso hindert eine gesättigte Bouillonlösung der Säure das Wachsthum von Typhusbacillen und Erysipelkokken nicht. Für den Thierkörper ist die Säure, selbst in grösseren Dosen, ungiftig und wird, innerlich einverleibt, von den Pflanzenfressern unverändert ausgeschieden. Ein Kaninchen, 1.6 kg schwer, erhielt mittels der Schlundsonde 2 g des Natriumsalzes in den Magen injicirt und am nächsten Tage die gleiche Dosis ohne jede Intoxicationserscheinung. Der mittels Katheter entnommene Harn wurde auf dem Wasserbade verdunstet, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers gelblich gefärbte Krystalle, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid sich kirschroth färbte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, war die Substanz rein. Die Krystalle nach dem Trocknen waren stickstofffrei, schmolzen bei 210° und gaben bei der Verbrennung mit der Formel der Acetsalicylsäure übereinstimmende Zahlen. Gef. 60.3 pCt. C und 4.57 pCt. H.

---

316. H. v. Pechmann: Ueber gemischte Amidine.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

In früheren Mittheilungen ist ausgeführt worden, dass die bekannten Methoden zur Darstellung der beiden stellungsisomeren Amidine

$$R.C\begin{matrix}\diagup NX \\ \diagdown NHY\end{matrix} \quad \text{und} \quad R.C\begin{matrix}\diagup NHX \\ \diagdown NY\end{matrix}$$

immer zu einem einzigen Product führen, obwohl Bildungsweisen und Formeln je zwei verschiedene Verbindungen erwarten lassen. Es wurde dies nachgewiesen für:

I.	II.
$X = C_6H_5$, $Y = C_6H_4 . CH_3$ [1])	$X = H$, $Y = C_6H_5$ [3])
$X = C_6H_5$, $Y = C_{10}H_7$ [2])	$X = CH_3$, $Y = C_6H_5$ [4])
$X = C_6H_5$, $Y = C_6H_4 . NO_2$ [2])	$X = CH_3$, $Y = C_{10}H_7$ [4])
	$X = C_6H_5$, $Y = NH . C_6H_5$ [4])
	$X = C_6H_5$, $Y = CH_2 . C_6H_5$ [2])

Diese Körper zeigen gegen Jodalkyl ein verschiedenes Verhalten. Die unter I angeführten Verbindungen, in welchen X und Y aroma-

[1]) Diese Berichte 28, 869.
[2]) Vergl. die nächste Mittheilung.
[3]) Vergl. weiter unten.
[4]) Diese Berichte 28, 2362.

tisch sind und sich chemisch ausserordentlich nahe stehen, liefern gleichzeitig die beiden Alkylderivate

$$R.C\begin{cases} \diagup NX \\ \diagdown N(CH_3).Y \end{cases} \quad \text{und} \quad R.C\begin{cases} \diagup N(CH_3)X \\ \diagdown NX \end{cases},$$

so dass sie entweder tautomer oder — was noch nicht bewiesen — ein Gemenge zweier isomerer, sehr ähnlicher Amidine sind, und jedenfalls aus ihrem Verhalten eine bestimmte Formel nicht abgeleitet werden kann.

Die unter II genannten Körper, in welchem X und Y chemisch verschieden functioniren, liefern dagegen nur ein einziges Alkylderivat, woraus folgt, dass den ursprünglichen Amidinen eine bestimmte Formel ertheilt werden kann. Bemerkenswerther Weise tritt bei der Alkylirung der Alkylrest an das Stickstoffatom, welches mit dem Substituenten mit dem grösseren Atomgewicht verbunden ist, so dass daraus dieselbe Stellung für das Imidwasserstoffatom des ursprünglichen Amidins folgt. Eine Ausnahme in dieser Beziehung bildet das Phenylbenzylamidin (siehe die nächste Mittheilung), welchem die Formel $C_6H_5.C\begin{cases} \diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown N.CH_2.C_6H_5 \end{cases}$ zukommt, was wahrscheinlich durch den überwiegend aliphatischen Charakter des Benzylrestes verursacht wird.

Aus den geschilderten Erscheinungen wurde der Schluss gezogen, dass gemischte Amidine von der oben angeführten allgemeinen Formel, trotz der Verschiedenheit ihrer Bildungsweisen und der daraus abgeleiteten Formeln, nur in einer einzigen Form existiren, und dass allgemein solche Amidine bei ähnlichen Substituenten X und Y tautomer sind und bei sehr verschiedenen Substituenten eine einzige, eindeutige Formel besitzen.

Es ist ja nicht zu leugnen, dass die Annahme der Tautomerie bei den gemischten Amidinen und überhaupt bei Verbindungen vom Typus $R\begin{cases} \diagup NX \\ \diagdown NHY \end{cases}$ und $R\begin{cases} \diagup NHX \\ \diagdown NY \end{cases}$ etwas Gezwungenes hat. Doch dürfte diese Auffassung die zweckmässigste sein, so lange keine den bisherigen Erfahrungen widersprechenden Beobachtungen vorliegen, welche vielleicht nicht ausbleiben. Bisher scheint dies indessen noch nicht der Fall zu sein. Die Angaben von R. Walther[1]) über die Existenz von nicht weniger, als vier verschiedenen symmetrischen Phenyltolylamidinen mussten auf Grund meiner Erfahrungen entschieden Zweifel erregen, und in der That gelang W. H. Wheeler[2]) durch eine sorgfältige Wiederholung der Walther'schen Versuche der

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 55, 41. [2]) Amer. Chem. Journ. 19, 367.

Nachweis, dass dabei nicht vier, sondern nur ein einziges, nämlich das bekannte Phenyltolylamidin entsteht.

Ferner hat im letzten Heft dieser Berichte (S. 1394) Hantzsch einige Substanzen beschrieben, welche er als die labilen Structurisomeren einiger, bisher nur in einer einzigen Form bekannter, gemischter Diazoamidoverbindungen betrachtet; diese Auffassung scheint mir bei dem von Hantzsch selbst betonten, vollkommen gleichartigen, chemischen Verhalten der beiden Verbindungsreihen noch nicht hinreichend begründet. —

Zur Ergänzung des schon früher publicirten Versuchsmaterials über die gemischten Amidine wird nachfolgend über das Benzenylphenylamidin und im nächsten Artikel über einige noch nicht beschriebene, gemischte Amidine berichtet werden. Die dort niedergelegten Beobachtungen bilden eine weitere Bestätigung der bisherigen Schlüsse.

Die Constitution des von Bernthsen entdeckten Benzenylphenylamidins, welches als gemischtes Amidin — $X = H$, $Y = C_6H_5$ — betrachtet werden kann, war bis vor Kurzem noch immer zweifelhaft. Von den beiden möglichen Formeln

$$C_6H_5.C\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH.C_6H_5 \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_5.C\begin{cases} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N.C_6H_5 \end{cases}$$

bevorzugt Bernthsen[1]) die erstere, während Lossen und Mierau[2]) die zweite für wahrscheinlicher halten. Es wurde daher versucht, die Frage mittels der Alkylirungsmethode zu entscheiden, sowie zu ermitteln, ob das isomere Amidin existirt, oder ob beide Formeln tautomer sind.

Mit Jodmethyl liefert die Verbindung in der Kälte nur ein einziges Product von der Formel $C_6H_5.C\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown N(CH_3).C_6H_5 \end{cases}$, was daraus folgt, dass bei der Spaltung nur Methylanilin, aber kein Anilin nachgewiesen werden konnte. Damit ist aber bewiesen, dass das Benzenylphenylamidin keine Tautomerie zeigt und ihm — wie auch anderen gemischten Amidinen mit verschieden functionirenden Substituenten — eine bestimmte Formel und zwar $C_6H_5.C\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH.C_6H_5 \end{cases}$ zukommt.

Bemerkenswerth ist noch, dass durch Wechselwirkung von Benzanilidimidchlorid und Ammoniak nicht das unbekannte isomere Amidin nach der Gleichung:

$$C_6H_5.C\begin{cases} \diagup Cl \\ \quad N.C_6H_5 \end{cases} + NH_3 = C_6H_5.C\begin{cases} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N.C_6H_5 \end{cases} + HCl$$

entsteht, sondern ebenfalls die schon bekannte Base. Zu demselben

[1]) Ann. d. Chem. **192**, 18. [2]) Diese Berichte **21**, 1250.

Resultat über die Constitution derselben ist kürzlich auch Lottermoser[1]) gelangt. —

Benzenylphenylamidin, $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix}$.

Eine bequeme Darstellungsmethode dieser Verbindung ist die folgende. Man erhitzt 50 g Benzanilid mit 55 g Phosphorpentachlorid bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwickelung, destillirt im Vacuum bei 100° alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in Ligroïn auf, filtrirt und destillirt das Lösungsmittel wieder ab. Hierauf mischt man mit 200—250 g Aether, versetzt mit 100 g 25—30-procentigem Ammoniak und lässt unter zeitweisem Umschütteln 2 bis 3 Tage stehen. Dann wird der Aether abgehoben, mit Wasser ammoniakfrei gewaschen, getrocknet und abdestillirt. Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen und zur Ausfällung des als Nebenproduct entstandenen Diphenylamidins mit mehr Salzsäure und Kochsalzlösung versetzt. Am nächsten Tag wird abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Ammoniak reines Benzenylphenylamidin gefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt besitzt es den Schmelzpunkt 112°. Wie alle Amidine bildet es ein charakteristisches Jodhydrat, welches aus Alkohol-Aether in glänzenden Prismen krystallisirt, die bei 160° erweichen und bei 169—170° schmelzen.

Benzenylmethylphenylamidin, $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown N(CH_3).C_6H_5\end{matrix}$,

wurde durch 10—12-stündiges Stehenlassen des Phenylamidins mit der fünffachen Menge Jodmethyl erhalten. Anfangs geht alles in Lösung, später scheidet sich das Jodhydrat der neuen Base zuerst ölig, dann fest ab. Dieses wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und daraus mit Natronlauge das Amidin als langsam erstarrendes Oel gefällt. Farblose Nadeln oder Prismen aus kochendem Ligroïn, Schmp. 85°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$.

Procente: C 80.0, H 6.7.

Gef. » » 79.6, » 6.8.

Das Jodhydrat krystallisirt aus Alkohol-Aether in farblosen, jodkaliumähnlichen Prismen vom Schmp. 214°.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 54, 114. Bezüglich der von Lottermoser in derselben Arbeit so entschieden vertheidigten Formel des von mir beschriebenen (diese Berichte 28, 2366) Benzenylphenylanilamidins vom Schmp. 174° möchte ich nur bemerken, dass ich zu meiner »vorläufigen« Auffassung durch das Verhalten der Verbindung geführt wurde, welches mir für ihre Constitution maassgebender erscheint, als ihre Bildungsweise.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, Schmp. 184°.

Durch Erhitzen mit Jodmethyl entsteht das früher[1]) beschriebene Dimethylphenylamidin vom Schmp. 56°.

Die Spaltung wird durch kochende Säuren oder rascher und bequemer durch 20-procentige Natronlauge bewerkstelligt. Dabei entstehen Methylanilin, Ammoniak und Benzoësäure. Methylamin oder Anilin wurden nicht nachgewiesen. Das Methylanilin wurde durch Nitrosoverbindung und Acetylderivat (glänzende Nadeln, Schmp. 100°) identificirt.

Hrn. Dr. F. Coblitz, welcher diese Versuche in München begonnen, und Hrn. Dr. O. Unger, der sie im December 1895 in Tübingen zu Ende geführt hat, danke ich vielmals.

---

317. H. v. Pechmann und Berthold Heinze: Ueber einige gemischte Amidine.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen].

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die folgenden Zeilen enthalten das experimentelle Material über einige neue, gemischte Benzenylamidine, welche im Anschluss an frühere Arbeiten über diesen Gegenstand (siehe vorstehende Mittheilung) dargestellt und untersucht wurden.

Benzenylphenyl-β-naphtylamidin.

Während aus Benzanilidimidchlorid und β-Naphtylamin das Amidin $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N.C_6H_5 \\ \diagdown NH.C_{10}H_7\end{matrix}$ und umgekehrt aus Benznaphtalidimidchlorid und Anilin das Amidin $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5 \\ \diagdown N.C_{10}H_7\end{matrix}$ entstehen sollte, erhält man auf beiden Wegen — in Uebereinstimmung mit ähnlichen früheren Beobachtungen — die nämliche Verbindung. Da diese beim Methyliren ein Gemenge zweier Methylderivate liefert, kann ihr keine bestimmte Formel ertheilt werden.

Zur Darstellung des Amidins werden die oben genannten Componenten in äquimolekularen Mengen in ätherischer Lösung gemischt und erwärmt, worauf in beiden Fällen das salzsaure Amidin — im ersten Falle eventuell durch Naphtylamin, welches durch kochendes Wasser entfernt wird, verunreinigt — ausfällt. Der Niederschlag wird,

[1]) Diese Berichte 28, 2371.

weil er auch in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich ist, mit alkoholischer Salzsäure aufgenommen, mit Wasser bis zur Trübung, dann mit Ammoniak versetzt und die ausfallende Base aus verdünnten Alkohol umkrystallisirt. In beiden Fällen erhält man hellgelbe Prismen, Schmp. 147°, leicht löslich in den meisten organischen Solventien.

Analyse der auf beiden Wagen dargestellten Base: Ber. für $C_{23}H_{18}N_2$.

Procente: C 85.8, H 5.6, N 8.7.

Gef. » » 85.4, 85.5 » 6.0, 5.9 » 9.0, 9.9.

Molekulargewicht: Ber. 322.

Gef. 315 (kryoskopisch), 310 (ebullioskopisch).

Methylirung.

Zwei auf verschiedenen Wagen dargestellte Präparate des Amidins lieferten durch 10-stündiges Einschliessen mit 5 Th. Jodmethyl bei 90—100° die nämliche Methylbase. Das vom überschüssigen Jodid befreite Reactionsproduct wird in Alkohol aufgenommen und mit Natronlauge und Wasser gefällt. Die Base zeigt zunächst keine Neigung zur Krystallisation und wird daher in verdünnter Salzsäure mit concentrirter Jodkaliumlösung versetzt. Das ausfallende Jodhydrat krystallisirt aus Alkohol-Aether in weissen Nadeln, Schmp. 218°. Aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes durch verdünnte Natronlauge freigemacht krystallisirt die Methylbase allmählich aus verdünntem Alkohol in gelbstichigen Prismen, Schmp. 78°.

Analyse: Ber. für $C_{24}N_{20}N_2$.

Procente: N 8.3.

Gef. » » 8.4, 8.5.

Dieses Product ist zweifellos ein Gemenge der beiden folgenden Verbindungen, welche zum Vergleich dargestellt werden mussten.

Benzenylmethylphenylamid-β-naphtylimidin,

$$C_6H_5.C\begin{cases} N(CH_3).C_6H_5 \\ N.C_{10}H_7 \end{cases}$$

Aus β-Benznaphtalidimidchlorid und Monomethylanilin in Ligroïnlösung. Durch das Jodhydrat — weisse Nadeln vom Schmp. 243° aus Alkoholäther — gereinigt. Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbstichigen langen Prismen, Schmp. 84°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_2$.

Procente: N 8.3.

Gef. » » 8.5, 8.6.

Benzenylmethyl-β-naphtylamidphenylimidin,

$$C_6H_5.C\begin{cases} N.C_6H_5 \\ N(CH_3).C_{10}H_7 \end{cases}$$

Aus Benzanilidimidchlorid und β-Methylnaphtylamin in ätherischer Lösung. Das Jodhydrat krystallisirt aus Alkohol-Aether in weissen

Nadeln, Schmp. 230.5°; die daraus gewonnene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen gelbstichigen Prismen, Schmp. 110°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_2$.

Procente: N 8.3.

Gef. » » 8.4, 8.4.

Die Schmelzpunkte der beiden Methylbasen (84° und 110°) liegen höher, als der Schmelzpunkt des durch Methylirung des Phenylnaphtylamidins erhaltenen Productes (78°), woraus folgt, dass letzteres ein Gemenge ist. Mischt man gleiche Gewichtstheile der beiden Basen, so liegt der Schmelzpunkt der Mischung ebenfalls bei ca. 78°

β-Methylnaphtylamin.

Diese obenerwähnte Base ist bisher nur flüchtig beschrieben worden[1]). Zu ihrer Darstellung wurden gleiche Gewichtsmengen β-Naphtylamin und Jodmethyl und die doppelte Menge Holzgeist im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde alkalisch gemacht und unverändertes Amin durch kochendes Wasser entfernt. Zur Reinigung wurde die Base in ihr Nitrosamin (s. u.) übergeführt und aus dem reinen Nitrosamin wieder regenerirt. Dazu wurde es in eine erwärmte Mischung aus 3½ Th. Stannochlorid, 4 Th. conc. Salzsäure und 7 Th. Alkohol eingetragen, wobei es sofort in Lösung geht. Das beim Erkalten auskrystallisirende Zinnsalz wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt und die Base mit Aetznatron in Freiheit gesetzt. Farbloses, nicht erstarrendes, an der Luft nachdunkelndes Oel, Sdp. 296° unter 715 mm Druck. Die Ausbeute war nach dem geschilderten Verfahren sehr ungenügend.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N$.

Procente: N 8.9.

Gef. » » 9.0, 9.0.

β-Methylnaphtylnitrosamin.

Die rohe secundäre Base liefert in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit einen röthlichen Niederschlag, welcher abgesaugt und zuerst aus heisser 50-procentiger Essigsäure und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Weisse perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 90°; giebt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O$.

Procente: N 15.1.

Gef. » » 15.2. 15.3.

Benzenyl-*m*-nitrodiphenylamidin.

Sowohl aus Benzanilidimidchlorid und *m*-Nitranilin als aus Benz-*m*-nitranilidimidchlorid und Anilin entsteht das nämliche Amidin. Beim Methyliren verhält es sich wie das vor-

---

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 28, 2370, Anm.

stehend beschriebene Benzylnaphtylamidin und liefert gleichzeitig zwei Methylderivate.

Zur Darstellung werden äquivalente Mengen der Componenten in ätherischer Lösung gemischt und erwärmt, das als gelber Niederschlag ausfallende Chlorhydrat mit verdünnter Salzsäure gewaschen und in alkoholischer Lösung durch verdünnte Natronlange zerlegt. Die ausfallende Base wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach beiden Methoden erhält man citronengelbe Prismen vom Schmp. 117.5°, resp. 118°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 71.9, H 4.7, N 13.2.

Gef. » » 71.8, » 5.2, » 13.4, 13.5.

Benz-*m*-nitranilidimidchlorid, $C_6H_5 . CCl = N . C_6H_4 . NO_2$.

Diese noch nicht beschriebene Verbindung wurde aus äquivalenten Mengen Benz-*m*-nitranilid und Phosphorpentachlorid in üblicher Weise dargestellt. Das Oxychlorid wurde im Vacuum abdestillirt und der Rückstand aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt. Farblose Blättchen oder Prismen, Schmp. 80°, leicht löslich in Aether, Benzol, schwer in Ligroin. Wasser regenerirt das Anilid.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N_2ClO_2$.

Procente: N 10.8, Cl 13.5,

Gef. » » 11.0, 10.8, » 13.2, 13.3.

Methylirung des Amidins.

Zwei nach den beiden Methoden gewonnene Präparate des Amidins wurden in der schon mehrmals beschriebenen Weise methylirt und die zunächst nicht krystallisirbaren Rohmethylbasen in ihr Jodhydrat verwandelt, welches hellgelbe Nadeln vom Schmp. 224° bildet. Die daraus gewonnenen Basen krystallisirten aus verdünntem Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmp. 83°, resp. 84°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_2$.

Procente: N 12.7.

Gef. » » 12.8, 12.7.

Auch dieses Product ist zweifellos ein Gemenge der beiden folgenden, isomeren Methylbasen.

Benzenylmethylphenylamid-*m*-nitrophenylimidin,

$$C_6H_5.C \begin{matrix} \diagup N(CH_3) . C_6H_5 \\ \diagdown N.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$$

Aus Benznitranilidimidchlorid und Methylanilin in ätherischer Lösung. Citronengelbe Prismen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 107.5°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_2$.

Procente: N 12.7.

Gef. » » 12.9, 12.8.

Das Jodhydrat bildet hellgelbe Nadeln, aus Alkohol-Aether, Schmp. 235°.

Benzenylmethyl-*m*-nitrophenylamidphenylimidin,

$$C_6H_5 . C \begin{cases} N . C_6H_5 \\ N(CH_3) . C_6H_4 . NO_2 \end{cases}$$

Aus Benzanilidimidchlorid und *m*-Nitromethylanilin in Aether.

Das Jodhydrat des Amidins schmilzt bei 242°, die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in citronengelben Prismen, Schmp. 97.5°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_2$.

Procente: N 12.7.

Gef. » » 12.8.

Die Schmelzpunkte der beiden Methylbasen (107.5° und 97.5°) liegen höher, als der Schmelzpunkt des durch Methylirung des Nitrodiphenylamidins erhaltenen Productes (83—84°), woraus folgt, dass letzteres ein Gemenge ist. Eine aus gleichen Theilen bestehende Mischung der beiden isomeren hochschmelzenden Basen schmilzt bei 84—85°.

Benzenylphenylbenzylamidin,

$$C_6H_5 . C \begin{cases} NH . C_6H_5 \\ N . CH_2 . C_6H_5 \end{cases}$$

Es war zu erwarten, dass dieses Amidin, welches neben dem aromatischen Rest die ihrem Verhalten nach mehr aliphatische Benzylgruppe enthält, sich an die bekannten aliphatisch-aromatisch-substituirten Amidine, wie z. B. Methylphenylamidin u. s. w. anschliesst und nicht tautomer, sondern nach einer bestimmten Formel reagirt. Dass dies in der That der Fall ist, geht aus Versuchen, welche von anderen Gesichtspunkten ausgehend, schon früher von Beckmann und Fellrath[1]) beschrieben wurden, hervor. Diese haben aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin ein bei 100° schmelzendes Amidin erhalten. Da dieses durch Methylirung in ein Methylderivat übergeht, welches bei 90.5° schmilzt, also höher, als das ebenfalls von ihm aus Benzanilidimidchlorid und Methylbenzylamin hergestellte Amidin von der Constitution $C_6H_5 . C \begin{cases} N . C_6H_5 \\ N(CH_3) . CH_2 . C_6H_5 \end{cases}$ und dem Schmp. 67°, so kann es kein Gemenge desselben mit dem isomeren Amidin $C_6H_5.C \begin{cases} N(CH_3) . C_6H_5 \\ N . CH_2 . C_6H_5 \end{cases}$ sein, sondern nur dieses letztere selbst. Daraus

[1]) Ann. d. Chem. **273**, 1.

folgt aber weiter, dass das Amidin aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin vom Schmp. 100° nach der Formel $C_6H_5.C\langle^{NH.C_6H_5}_{N.CH_2.C_6H_5}$ constituirt sein muss. Wir glauben, dass die Schlüsse von Beckmann und Fellrath über diese Base, deren Natur lediglich aus ihrer Entstehung und ihren Spaltungsproducten ebensowenig wie die anderer Amidine ermittelt werden kann, danach zu corrigiren sind.

Das Phenylbenzenylamidin zeigt somit in der That das Verhalten der schon bekannten aliphatisch-aromatisch-gemischten Amidine, indem es nach einer bestimmten Formel reagirt und keine Tautomerie zeigt. Nur in einer Beziehung bietet es eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Während in den früher beschriebenen, gemischten Amidinen der Substituent mit dem höheren Atomgewicht ein Wasserstoffatom der Amidogruppe vertritt, ist hier das Umgekehrte der Fall, woraus folgt, dass die Benzylgruppe, obwohl ihr Atomgewicht höher, als das der Phenylgruppe ist, dieser gegenüber doch das Verhalten des Methyls zeigt.

Zur weiteren Bestätigung der vorstehenden Schlussfolgerungen sollte nun das Beckmann-Fellrath'sche Amidin $C_6H_5.C\langle^{NH.C_6H_5}_{N.CH_2.C_6H_5}$ mit dem Schmp. 100° auch aus dem Imidchlorid des Benzoylbenzylamids und die Beckmann-Fellrath'sche Methylbase vom Schmp. 90.5° aus jenem Imidchlorid und Methylanilin dargestellt werden. Unerwarteter Weise versagten aber die zu diesem Zweck angestellten Versuche. Die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Methankohlenstoff des Benzyls ist im Imidchlorid des Benzoylbenzylamins so sehr gelockert, dass sie unter der Einwirkung von Anilin oder Methylanilin gesprengt wird und statt des gesuchten Amidins Benzonitril und salzsaures Benzylanilin, resp. Methylbenzylanilin als Reactionsproducte auftreten z. B.

$$C_6H_5.C\langle^{Cl}_{N.CH_2.C_6H_6} + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CN + C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5,HCl.$$

Imidchlorid des Benzoylbenzylamins.

Diese noch nicht beschriebene Verbindung entsteht aus Benzoylbenzylamin und Fünffachchlorphosphor nach dem üblichen Verfahren und unter den gewöhnlichen Erscheinungen. Sie bildet ein unter 80 mm Druck bei 110°, unter 60 mm bei 104° siedendes Oel, das an der Luft raucht und mit Wasser Benzoylbenzylamin regenerirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NCl$.

	Procente:	N 6.1,	Cl 15.4.
Gef.	»	» 6.2,	» 15.3.

Einwirkung von Anilin.

1 Mol. Imidchlorid und 2 Mol. Anilin wurden in ätherischer Lösung gemischt und schliesslich auf dem Wasserbad erwärmt. Der nach der Entfernung des Aethers hinterbleibende Rückstand wurde mit sehr verd. Schwefelsäure digerirt. Das darin unlösliche Oel bestand aus Benzonitril, siedete bei 192° und lieferte mit Kali Benzoësäure. Aus der sauren Lösung wurde durch Jodkalium eine Jodverbindung gefällt, welche aus Alkoholäther umkrystallisirt bei 104° schmolz. Sie ist das Jodhydrat des Benzylanilins, denn durch Alkali konnte aus ihr eine Base gewonnen werden, welche aus verd. Alkohol in Prismen krystallisirte und durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Zusammensetzung als Benzylanilin identificirt wurde. Schmp. 34° (Fleischer 32°, Bernthsen und Trompetter 33°). Die Nitrosoverbindnng bildet gelbliche Nadeln, Schmp. 56° (Antrick 58°).

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N$.

	Procente:	C 85.2,	H 7.1,	N 7.6.
Gef.	»	» 85.0,	» 6.7,	» 7.7.

Einwirkung von Methylanilin.

Die Reaction verläuft unter denselben Bedingungen wie mit Anilin. Das Reactionsproduct wurde durch verdünnte Salzsäure in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden. Der letztere bestand aus Benzonitril, der erstere lieferte mit Alkali eine flüssige Base, die ein in grünen Tafeln krystallisirendes, bei 56° schmelzendes Nitrosoderivat (Böddinghaus 56°) lieferte und somit zweifellos Methylbenzylanilin war.

---

318. G. Ciamician und A. Piccinini: Ueber das *N*-Methylpyrrolidin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die Untersuchungen, welche in den letzten Jahren über einige Pflanzenbasen gemacht wurden, haben dargethan, dass in manchen Fällen, wo man seit Langem die ausschliessliche Gegenwart hydrirter Pyridinkerne vermuthet hatte, das Vorhandensein des Pyrrolidinrings anzunehmen ist. Es ist hier zunächst an die wichtigen Untersuchungen über das Nicotin von A. Pinner[1]) zu erinnern, welche namentlich in letzterer Zeit durch die Beobachtungen von F. Blau[2]) und A. Pictet[3])

[1]) S. z. B. diese Berichte **26**, 294; **27**, 1053 u. 2861.
[2]) Diese Berichte **27**, 2535.
[3]) A. Pictet u. Crépieux, ibid. 28, 1904.

unterstützt wurden, wodurch die Gegenwart des *N*-Methylpyrrolidins im Nicotin mit grösster Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann. Ein besonderes Interesse beansprucht dann die Beobachtung C. Liebermann's, welcher die Hygrinsäure als *N*-Methylpyrrolidincarbonsäure erkannte und in Gemeinschaft mit Cybulski [1]) daraus das *N*-Methylpyrrolidin gewinnen konnte. Ferner verdienen die vor Kurzem veröffentlichten Untersuchungen R. Willstätter's [2]) Beachtung, weil dieselben die Annahme des Pyrrolidinringes in den Tropaninbasen wahrscheinlich machen. Durch alle diese Beobachtungen hat das Pyrrolidin an Bedeutung gewonnen und gebührt ihm gegenwärtig fast dieselbe Stellung unter den organischen Grundverbindungen, die das Piperidin schon lange einnimmt.

Das von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Magnaghi entdeckte Pyrrolidin ist aber seiner etwas schwierigen Beschaffung halber bis jetzt wenig untersucht worden; namentlich in der Reihe seiner Derivate sind viele wichtige Lücken auszufüllen. Wir haben uns daher vorgenommen, das Studium der Reductionsproducte des Pyrrols wieder aufzunehmen und wollen vorgreifend in dieser kurzen Mittheilung einige Salze des *N*-Methylpyrrolidins beschreiben, um den Nachweis der Identität der Spaltungsproducte natürlicher Alkaloïde mit dieser Base zu erleichtern.

Wir haben zunächst nach Ciamician und Magnaghi [3]) aus dem *N*-Methylpyrrol das *n*-Methylpyrrolin dargestellt, eine Base, über die wir demnächst ausführlicher berichten werden, und haben ihre Reinheit durch die Analyse des Chloroaurats festgestellt. Dieses Salz fällt als schwerlöslicher, gelber Niederschlag aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Goldchlorid und bildet, beim Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure, hochgelbe, bei 190 — 191° schmelzende Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_5H_9N.HAuCl_4$.
Procente: Au 46.59.
Gef. » » 46.47.

Um das *N*-Methylpyrrolin in die entsprechende Pyrrolidinbase überzuführen, haben wir ebenfalls den von Ciamician und Magnaghi (l. c.) befolgten Weg eingeschlagen, da alle anderen bis jetzt versuchten Reductionsmittel sich nicht als vortheilhaft erwiesen haben. Die Verwandlung geschah durch 7-stündiges Erhitzen auf 250° von 2 g Base mit 2 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure. Die Base wurde zur Reinigung zunächst in das Chlorhydrat übergeführt, aus letzterem dann wieder freigemacht und in wässrig-salzsaurer

[1]) Ibid. 28, 578. [2]) Ibid. 30, 731.
[3]) Diese Berichte 18, 2079 und Gazzetta chim. ital. 15, 481.

Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Wenn die Concentration der Lösungen richtig getroffen wird, scheidet sich nach einiger Zeit das Pikrat, $(C_4H_8N.CH_3).C_6H_2(NO_2)_3OH$, in langen, gelben Nadeln aus. Dasselbe wurde zur vollständigen Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt und so in Form von breiten, goldgelben Blättern erhalten, welche bei 218° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: C 42.04, H 4.46,

Gef. » » 42.37, » 4.64.

Aus dem analysirten Pikrat haben wir die reine Base abgeschieden, um sie durch die Darstellung anderer Salze besser zu charakterisiren und mit der von C. Liebermann und Cybulski[1]) aus der Hygrinsäure erhaltenen Base zu vergleichen. Die Uebereinstimmung lässt, wie man sehen wird, nichts zu wünschen übrig. Das Chlorhydrat bildet eine weisse, krystallinische Masse. Das Chloroaurat, $C_5H_{11}N.HAuCl_4$, fällt als gelber, flockiger Niederschlag aus und lässt sich aus verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisiren. Es bilden sich so federartig gruppirte, gelbe Nadeln, die in Wasser ziemlich löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 218—219°. Liebermann und Cybulski, welche das Salz ebenso beschreiben, fanden den Schmelzpunkt bei 218°.

Das Chloroplatinat, $C_5H_{11}N.H_2PtCl_6$, ist in Wasser leicht löslich und fällt, wie Liebermann und Cybulski angeben, erst durch Zusatz von Alkohol aus. Es bildet hochgelbe Nädelchen, welche unter Zersetzung bei 233° schmelzen. Die genannten Autoren fanden ebenfalls den Schmelzpunkt bei 233°.

Wenn man noch erwägt, dass Liebermann und Cybulski für ihre Base in Uebereinstimmung mit Ciamician und Magnaghi den Siedepunkt 81—83° angeben, so darf man wohl behaupten, dass die aus Hygrinsäure erhaltene Base mit dem aus *N*-Methylpyrrol dargestellten *N*-Methylpyrrolidin sicher identisch ist.

Bologna, im Juni 1897.

---

[1]) Diese Berichte 28, 583.

319. W. Hentschel: Ueber die Zusammensetzung des Chlorstickstoffs.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Rosenheim.)

Durch Einwirkung von freiem Chlor auf Salmiak hat Gattermann einen Chlorstickstoff von wechselnder Zusammensetzung bekommen, der eine weitere Menge Chlor aufnahm und nach Ausweis einer Chlorbestimmung[1]) in den normalen Chlorstickstoff NCl_3 überging. Auch für den nach Balard dargestellten Chlorstickstoff hat die zuletzt 1869 von Deville und Hautefeuille ausgeführte Untersuchung zu der gleichen Zusammensetzung NCl_3 geführt.

Wie ich in einer S. 1434 dieses Jahrganges der Berichte veröffentlichten Notiz betonte, habe ich bei Anwendung eines abgeänderten Balard'schen Verfahrens ebenfalls Producte von wechselnder Zusammensetzung erhalten.

Das Verfahren bestand im Zusammenbringen von Lösungen von Salmiak und unterchlorigsaurem Natron und Aufnahme des ausgeschiedenen oder gelösten Chlorstickstoffs in Benzol. Mit Einschränkung der Menge des zur Verwendung gelangenden Salmiaks erhält man hierbei Producte mit relativ steigendem Chlorgehalt (bis zu 5 Atomen Chlor auf 1 Stickstoff und darüber) die aber, wie ich jetzt feststellen kann, nichts Anderes als Auflösungen von Chlor in normalem Chlorstickstoff sind.

Dagegen erhält man bei Anwendung ausreichender Mengen von Salmiak (auf 3 Mol. freies Chlor 2 oder mehr Mol. Salmiak) ein einheitliches Product von der Zummensetzung NCl_3 wie das aus den folgenden ziffernmässigen Feststellungen erhellt.

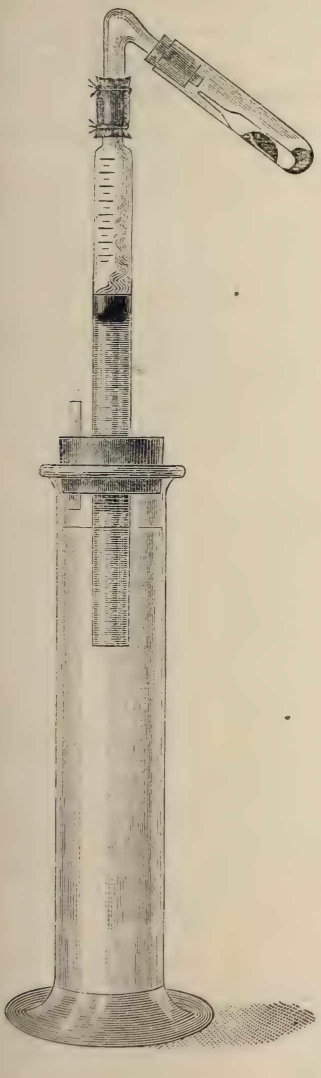
In Spalte I der Tabelle auf S. 1794 ist das Verhältniss der zur Verwendung gelangten Mengen wirksamen Chlors und Chlorammoniums in Aequivalenten angegeben. Die Chlorlösung ist in allen Fällen aus 5-procentiger Natronlauge gewonnen, das überschüssige Chlor durch $^1/_2$-stündiges Durchleiten eines Luftstromes verjagt, der Chlorgehalt durch Titriren mittels Penot'scher Lösung bestimmt worden. Während von der Chlorlösung bei jedem Versuch 500 ccm zur Verwendung gelangten, sind die wechselnden Mengen Salmiak jedesmal auf 100 ccm Lösung gebracht worden.

---

[1]) Gattermann giebt bei der Aufstellung dieser Bestimmung den berechneten Chlorgehalt von NCl_3 zu 89.17 statt 88.4 pCt. an. Das dadurch sich ergebende Plus von Chlor wird man zwanglos als im Chlorstickstoff aufgelöst ansehen dürfen.

Spalte II giebt das Gramm-Gewicht des zur Verwendung gekommenen wirksamen Chlors, III die Menge Salmiak, IV den Procentgehalt der unter Anwendung von 50 g Benzol gewonnenen Benzollösung an Chlor, V an Stickstoff. Spalte VI endlich giebt das Verhältniss der Atomzahlen von Stickstoff und Chlor.

Die Stickstoffbestimmungen sind durch Belichten abgewogener Mengen der Benzollösung ausgeführt worden, wobei ich mich des beifolgend skizzirten handlichen Apparates bediente. Das Belichtungs-



Gefäss war während der einleitenden Operationen mit einer schwarzen Papierhülle umkleidet; es enthielt die Substanz in einem capillar ausgezogenen Gläschen und war mittels spitzwinklig gebogenen Kniestückes mit einem graduirten Rohre verbunden, das verschiebbar in den Stopfen eines Wassergefässes eingesetzt war — letzteres zum bequemen Druckausgleich. Zur Ausschaltung der Störungen, die durch den partiellen Benzol-Dampfdruck herbeigeführt worden wären, ist die Wassersäule in dem Messrohr mit einer Benzolschicht überlagert worden, und auch das Belichtungsgefäss wurde jedesmal nach dem Abwägen der Substanz mit einem Tropfen Benzol beschickt. Der Wärmeausgleich fand in einem nach Norden gelegenen Kellerraume statt, dessen Temperatur innerhalb der Zeitgrenzen einer Bestimmung nicht über ± 0.2° schwankte. Neben der Differenz des Standes der Benzol-Wasser-Grenze vor und nach der Belichtung wurde der Berechnung das Mittel der Ablesungen von *T* und *B* zu Grunde gelegt. —

Die Chlorbestimmungen geschahen theils durch Glühen der Substanz mit Kalk, zum Theil durch Schütteln mit norm. Ammoniaklösung und Zurücktitriren mit Schwefelsäure. In diesem Falle war aber eine Correctur erforderlich, weil bei diesem Verfahren

(auffallender Weise) nur $^7/_8$ des Chlors zum Nachweis gelangen, was durch parallel laufende gewichtsmässige Chlorbestimmungen festgestellt worden ist. (Die nach dem Titriren bleibende neutrale benzolwässrige Lösung färbt in der That Jodkali-Stärkepapier).

I	II	III	IV	V	VI
$3\,Cl_2 + 16\,NH_4Cl$	7.63	30.7	5.63	0.74	$N_1\,Cl_{3.00}$
$3\,Cl_2 + 8\,NH_4Cl$	7.63	15.3	5.60	0.75	$N_1\,Cl_{2.95}$
$3\,Cl_2 + 4\,NH_4Cl$	11.05	11.00	10.33	1.35	$N_1\,Cl_{3.02}$
$3\,Cl_2 + 2\,NH_4Cl$	6.83	3.40	5.76	0.78	$N_1\,Cl_{2.91}$
$3\,Cl_2 + 1\,NH_4Cl$	6 83	1.70	3.54	0.32	$N_1\,Cl_{4\ 33}$
$3\,Cl_2 + {}^1/_2\,NH_4Cl$	6.26	0.79	4.72	0.35	$N_1\,Cl_{5.32}$

Eine nach der Dumas'schen Methode zur Controlle ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte ein Plus von 0.3 pCt., was mit Hinblick auf die Fehlerquelle dieser Methode und ihre geringe Anpassungsfähigkeit an die Verbrennung flüchtiger Körper nicht Wunder nehmen kann.

Aus diesen analytischen Feststellungen ergiebt sich der Schluss, dass der gebildete Chlorstickstoff auch hier der normalen Zusammensetzung entspricht und dass man es bei Anwendung zureichender Mengen Salmiak in der Hand hat, einen reinen Chlorstickstoff zu gewinnen.

Im Anschluss hieran darf die Frage aufgeworfen werden, wie die Bildung des Chlorstickstoffs aus unterchlorigsaurem Natrium und Salmiak zu Stande kommt? Der Process lässt sich dem eigentlichen Balard'schen (unterchlorige Säure und Salmiak) nicht wohl an die Seite stellen, da das bei dem vorliegenden Verfahren unter Zugrundelegung der Balard'schen Reaction nothwendig zu Tage tretende Alkali nicht wohl neben Chlorstickstoff gedacht werden kann, die nach der Extraction des Chlorstickstoffes zurückbleibende wässrige Flüssigkeit auch in der That nach dem Wegkochen des Chlorrestes keine alkalische Reaction mehr zeigt. Man darf deshalb vielleicht annehmen, dass bei dieser Reaction ein Theil des Ammoniaks unter dem Einfluss des unterchlorigsauren Natrons zu Salpetersäure oxydirt wird:

$$2\,NH_3\,.\,HCl + 7\,NaOCl = NCl_3 + NaCl + NaNO_3 + 4\,H_2O.$$

Es würde das ein Verhältniss von Chlor und Salmiak voraussetzen, wie es ungefähr als Grenzverhältniss für den normalen Verlauf der Reaction aus der oben gegebenen Ziffern-Zusammenstellung folgt.

Das bei Einwirkung unzulänglicher Mengen Salmiak auf unterchlorigsaures Natrium — und zwar sichtbar — auftretende, freie Chlor, dessen

Anwesenheit mir früher aus dem Grunde entging, weil ich den Process anfangs nur im Halbdunkel ausgeführt habe, dürfte seine Entstehung einer a priori nicht unwahrscheinlichen Wechselwirkung zwischen unterchlorigsaurem Natrium und Chlorstickstoff verdanken, bei der es neben der Bildung von Chlor zu einem gehäuften Auftreten von Salpetersäure kommen würde.

Privat-Laboratorium Seiffersdorf, Kr. Freystadt.

---

320. M. Rogow: Ueber Phtalsäure- und Bernsteinsäureeugenolester.

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

1. Darstellung des Bernsteinsäureeugenolesters.

11 g Succinylchlorid und 22 g Eugenol wurden in einem Kolben auf einem siedenden Wasserbade während 4 Stunden erwärmt; das Product wurde dreimal aus nicht viel heissem Eisessigumkrystallisirt. Nach der ersten Krystallisation war der Körper fast rein und wog $25^1/_2$ g. Der reine Ester schmilzt bei $89^1/_2$—90°; er bildet Prismen, die nicht selten treppenförmig verwachsen sind. Zu organischen Lösungsmitteln verhält er sich folgendermaassen: leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Aethylacetat und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Aether, leicht löslich beim Erhitzen in Eisessig, Alkohol und Ligroïn, aus welchen Lösungsmitteln er beim Erkalten krystallinisch abgeschieden wird, sehr schwer löslich in Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{26}O_6$.

Procente: C 70.24, H 6.34.

Gef. » » 70.00, » 6.21.

Einwirkung von Anilin. 5 g Bernsteinsäureeugenolester und 15 ccm Anilin wurden in einem Kolben mit Luftkühler während drei Stunden auf einem siedenden Wasserbad erwärmt. Das Product wurde abgekühlt, zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure behandelt und aus 60-grädigem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle wogen 2.5 g und schmolzen bei 226—227°. Der Körper ist Succinanilid. Gef.: N 10.44 pCt., ber.: N 10.45 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin. 3 g Bernsteinsäureeugenolester löste ich unter Erwärmen in 25 ccm Eisessig, setzte zu der Lösung 2 ccm Phenylhydrazin zu und liess sie bei Zimmertemperatur stehen. Am nächsten Tag wurden die abgeschiedenen Krystalle abgesogen und einmal aus Eisessig umkrystallisirt. Sie schmolzen unter

Zersetzung bei 207° und wogen 1.8 g. Der Körper ist Succinylphenylhydrazid. Gef.: N 18.87 pCt., ber.: N 18.79 pCt.

2. Darstellung des Phtalsäureeugenolesters.

10 g Phtalylchlorid und 16 g Eugenol wurden wie oben bei der Darstellung des Bernsteinsäureesters behandelt. Der erhaltene Ester[1]) krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei $98^{1}/_{2}-99^{0}$ und verhält sich zu organischen Lösungsmitteln, wie der Bernsteinsäureester.

Einwirkung von Anilin. 3 g Phtalsäureeugenolester und 12 ccm Anilin wurden in einem Kolben mit Luftkühler während 50 Stunden auf einem siedenden Wasserbad erwärmt. Das Product wurde einige Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei ein Körper vom Schmelzpunkt 203—204° und einem Stickstoffgehalt von 6.60 pCt. erhalten wurde. Der Körper ist also Phtalanil (ber. für Phtalanil: N 6.28 pCt.).

Die Entstehung von Phtalanil aus dem Ester unter den beschriebenen Bedingungen spricht zu Gunsten der symmetrischen Constitution des Esters, da dem Phtalanil zweifellos die symmetrische Constitution zukommt, und da es unwahrscheinlich ist, dass bei 100° in Gegenwart von Anilin eine Umlagerung stattfinden soll; eher ist eine solche in Gegenwart von Salzsäure bei derselben Temperatur anzunehmen, also bei der Bildung des Esters aus dem unsymmetrischen Chlorid.

Ausser dem Phtalsäureeugenolester wurden von mir noch der Phenol- und *p*-Kresol-Ester der Behandlung mit Anilin bei 100° unterworfen; in beiden Fällen wurde Phtalanil als Reactionsproduct erhalten.

Einwirkung von Phenylhydrazin. Wird Phtalsäureeugenolester unter denselben Bedingungen, wie der Bernsteinsäureester, mit Phenylhydrazin behandelt, so bleibt er unverändert.

---

[1]) Wie ich mittlerweile erfahren habe, ist der Körper bereits vor längerer Zeit von Herrn Thoms dargestellt worden (Pharmaceutische Centralhalle, Jahrgang 32, S. 606). Derselbe fand den Schmelzpunkt bei 100—101°.

321. Emil Diepolder: Ein neuer Extractionsapparat.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Zum selbstthätigen Extrahiren wässriger Lösungen wurde schon eine grössere Anzahl von Apparaten vorgeschlagen, einer der einfachsten ist unstreitig der von Schwarz (Zeitschrift f. anal. Chemie **23**, 369) angegebene.

Auf gütige Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen, habe ich diesen Apparat wesentlich vervollkommnet.

Die Verbesserung erstreckt sich hauptsächlich auf das Extractionsgefäss, welches bei meinem Apparat offen und cylindrisch ist.

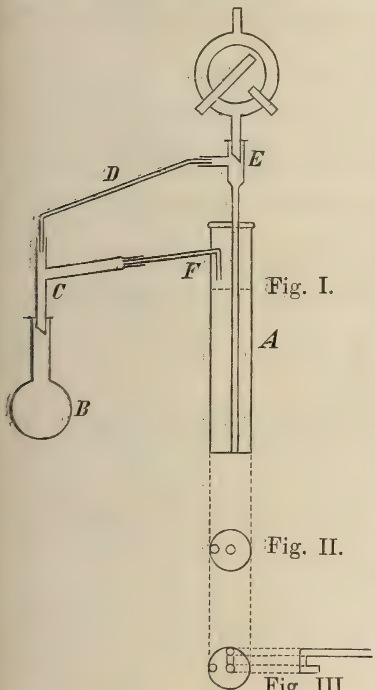


Fig. I.

Fig. II.

Fig. III.

Das Gefäss *A* Fig. 1 enthält die zu extrahirende wässrige Lösung; es wurde eng und hoch gewählt, damit das Extractionsmittel (z. B. Aether) einen langen Weg zurückzulegen hat. An das Gefäss *A* ist seitlich das Abflussrohr *F* angeschmolzen; damit die Dämpfe nicht durch dieses Rohr entweichen können, wurde es so eingerichtet, dass das Extractionsmittel selbst den Verschluss bildet; dies kann erreicht werden, indem man das Rohr *F* im Gefäss *A* so weit nach abwärts führt, dass der längere Schenkel nicht mehr als Heber wirken kann, oder indem man das Rohr *F* mit einer U-förmigen Biegung versieht, deren tiefster Punkt ebenfalls unter der Mündung liegt.

Das Extractionsmittel befindet sich im Kolben *B*, auf welchen das Rohr *C* mittels Korkstopfen luftdicht aufgesetzt ist; dieses ist durch *D* mit *E* verbunden, die Verbindung wird durch über die ineinander geschobenen Röhren gezogene Kautschukschläuche bewirkt. Auf das Einleitungsrohr *E* ist ein Soxhlet'scher Kugelkühler aufgesetzt.

Die Ingangsetzung geschieht folgendermaassen: man stellt den Apparat vollständig zusammen, giebt die zu extrahirende Lösung in *A*, indem man darauf achtet, dass die Mündung von *F* freibleibt. Dann giesst man so viel Extractionsmittel, welches durch *F* nach *B*

fliesst, auf, bis der Kolben *B* genügend gefüllt ist; während der Extraction bedeckt man das Gefäss *A* mit einem zweckentsprechend zerschnittenen Kork, um die Verdunstung des Extractionsmittels zu verhindern.

Die Wirkungsweise ist nun folgende; das Extractionsmittel wird in *B* zum Sieden erhitzt, die Dämpfe gelangen durch *C* und *D* in den Kühler, werden dort verdichtet und fliessen in das Rohr *E*; dort wird die zum Extrahiren benutzte Flüssigkeit zunächst eine dem hydrostatischen Drucke der in *A* befindlichen Lösung entsprechende Höhe einnehmen und dann aus dem unteren Ende des Rohres *E* in Tropfen austreten, welche in der Lösung in die Höhe steigen und dabei die Substanz aufnehmen. Behufs feiner Vertheilung des Extractionsmittels ist das Rohr *E* an seinem unterem Ende mit kleinen Oeffnungen versehen. Das Extractionsmittel gelangt dann durch das Rohr *F* in den Kolben *B* zurück.

Fig. II stellt den Grundriss des Extractionsgefässes *A* mit centraler Anordnung des Einleitungsrohres *E* dar, Fig. III zeigt die seitliche Anordnung des Rohres *E*, wobei dasselbe unten U-förmig gebogen ist; diese Anordnung soll die gleichzeitige Anwendung eines Witt-schen Rührers ermöglichen, um eine möglichst innige Mischung der beiden Flüssigkeiten zu bewirken.

Alles oben Gesagte gilt natürlich nur für Extractionsmittel, welche leichter, als die zu extrahirende Lösung sind; will man den Apparat im entgegengesetzten Falle verwenden, so muss man das Rohr *F* in *A* bis auf den Boden führen und das Rohr *E* nur eben in die zu extrahirende Flüssigkeit eintauchen lassen.

Der Apparat erlaubt es, während der Extraction Reagentien zur extrahirenden Lösung zu setzen und so gebildete empfindliche Körper sogleich aus der wässrigen Flüssigkeit zu entfernen, er ermöglicht es, die Flüssigkeit während der Extraction zu rühren und endlich bei beliebigen Temperaturen zu arbeiten, indem man das Extractionsgefäss je nach Bedarf abkühlen oder erwärmen kann.

Dieser Apparat eignet sich besonders zur Gewinnung solcher Substanzen, welche sehr schwer in das Extractionsmittel gehen, oder zum Ausziehen solcher Flüssigkeiten, welche im Scheidetrichter Emulsionen geben.

Der Apparat war längere Zeit im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen im Gebrauch und hat sich bestens bewährt.

Schliesslich erwähne ich noch, dass mir der Apparat unter No. 77074 gesetzlich geschützt wurde.

Regensburg, den 5. Juli 1897.

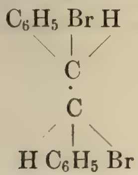
322. Robert Otto und Fritz Stoffel: Das zweite Stilben.

Vorläufige Mittheilung.

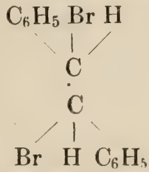
[Aus dem Laboratorium für synthetische Chemie der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. Juli.)

Der Eine von uns hat nachgewiesen[1]), dass bei Einwirkung von Thiophenolnatrium (2 Mol.) auf das bei 237° schmelzende Stilbendibromid (1 Mol.)[2], welches nach der Ansicht von J. Wislicenus und F. Seeler[3]) die aus dem plansymmetrischen Stilben $\begin{array}{l} C_6H_5 . C.H \\ C_6H_5 . \ddot{C}.H \end{array}$ hervorgehende, der Mesoweinsäure vergleichbare, inactive α-Modification der Stilbendibromide, nämlich die Configurationen



und



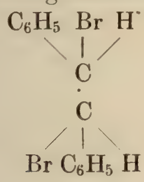
darstellt, neben Bromnatrium und Phenyldisulfid nach Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHBr \\ C_6H_5.\dot{C}HBr \end{array} + 2C_6H_5.SNa = 2NaBr + (C_6H_5)_2S_2 + \begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ C_6H_5.\ddot{C}H \end{array}$$

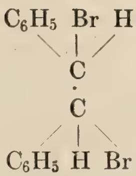
das bekannte, bei 124° schmelzende Stilben entsteht.

Aus der alkoholischen Lösung des Wasserunlöslichen des Reactionsproductes scheidet sich zunächst das Stilben ab.

Nun haben J. Wislicenus und F. Seeler gefunden, dass bei der Darstellung des α-Stilbendibromids regelmässig in geringer Menge ein bei 110—111° schmelzendes β-Stilbendibromid (Isostilbendibromid) sich bildet und angenommen, dass dieses aus dem centrisch-symmetrischen Stilben $\begin{array}{l} C_6H_5.C.H \\ H.\ddot{C}.C_6H_5 \end{array}$ hervorgeht und die andere inactive, der Traubensäure vergleichbare, »racemische« Modification der Dibromide, nämlich die Configurationen:



und



darstellt.

---

[1]) R. Otto: Ueber das Verhalten des Stilbendibromids und der Tolandibromide gegen benzolsulfinsaures Natrium und Natriumphenylmercaptid. Journ. f. prakt. Chem. 53, 7.

[2]) In Alkohol und Benzol bei Wasserbadwärme.

[3]) Stilbendibromüre und Monobromstilbene; diese Ber. 28, 2693.

Lässt man auf dieses Isostilbendibromid (1 Mol.) in mit etwas Benzol versetzter alkoholischer Lösung unter gewöhnlichem Drucke im Wasserbade Thiophenolnatrium (2 Mol.) einwirken, so tritt langsam alles Brom des Dibromides als Bromnatrium aus und es resultirt ein wasserunlösliches Product, dessen alkoholische Lösung beim Verdunsten zunächst bei 60° schmelzende Krystalle von Phenyldisulfid liefert. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung erhält man schliesslich ein schwefelfreies Oel, das wir nach seiner Entstehung wie nach seinen Eigenschaften als das lange vergeblich gesuchte, zweite, dem gewöhnlichen, bei 124° schmelzenden stereoisomere Stilben unter allem Vorbehalte ansehen zu dürfen glauben. Das Oel gab bei seiner Bromirung in Aether wesentlich bei 237° schmelzendes Stilbendibromid und schied unter der Einwirkung des directen Sonnenlichtes wie auch in einer Kältemischung Krystalle aus, die bei ihrer Bromirung ebenfalls α-Stilbendibromid lieferten.

Der Versuch der Einwirkung von Thiophenolnatrium auf Isostilbenbromid wurde dreimal unter Anwendung von resp. 1.0 g, 1.5 g, 1.5 g desselben und geringer Abänderung der Bedingungen mit denselben Resultaten angestellt, immer entstand ausser Bromnatrium und Phenyldisulfid nur das ölige Product Wir sind jetzt im Begriff, grössere Mengen des β-Stilbendibromides darzustellen und hoffen damit die für die geistreiche Theorie von Wislicenus so bedeutungsvolle Frage, ob das in Rede stehende ölige Product das von der Theorie geforderte isomere Stilben darstellt, völlig exact zur Lösung zu bringen.

Wir erwähnen noch, dass das Isostilbendibromid durch Zink und Salzsäure in Alkohol sehr langsam, weit langsamer, als das α-Dibromid und interessanter Weise zu gewöhnlichem Stilben reducirt wird, und dass beide Dibromide übereinstimmend mit der Ansicht von Wislicenus thatsächlich optisch inactiv sind.

Wie der Eine von uns nachgewiesen hat (a. a. O.), wird ebenfalls durch benzolsulfinsaures Natrium, nach Gleichung:

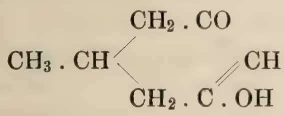
$$\begin{matrix} C_6H_5.CHBr \\ \vdots \\ C_6H_5.CHBr \end{matrix} + 2\,C_6H_5.SO_2Na = 2\,NaBr + \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \vdots \\ C_6H_5.CH \end{matrix},$$

α-Stilbendibromid in Stilben verwandelt. Den analogen Versuch mit Isostilbendibromid wollen wir uns auch vorbehalten haben.

323. D. Vorländer und F. Kalkow: Hydrirung des Orcins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

Der bewährten Vorschrift folgend, welche Merling[1]) für die Hydrirung des Resorcins ausgearbeitet hat, findet man keine Schwierigkeit, das Orcin in Hydroorcin (Methylhydroresorcin),



überzuführen.

Man kocht die Lösung von 50 g Orcin, 50 g Natriumdicarbonat in 500 ccm Wasser mit etwa 3 kg 2-procentigem Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure 15 Stunden am Rückflusskühler. Der erkalteten, mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit entzieht man das unveränderte Orcin vollständig mit Aether im Extractionsapparat Hagemann's[2]) und macht die wässrige Lösung schwefelsauer. Der im Wasser gelöste Aether wird durch Einblasen von Luft entfernt, und nach dem Filtriren von gelblichem Harz gewinnt man die Hauptmenge des Hydroorcins durch Extraction mit Chloroform; ein Theil des Reactionsproducts ist in der harzigen Fällung enthalten, vermischt mit einem in Chloroform und Wasser schwer löslichen, nicht näher untersuchten Körper.

Das Hydroorcin ist identisch mit der Verbindung, welche Knoevenagel[3]) aus Aethylidenacetessigester und Malonsäureester bezw. aus Aethylidenmalonsäureester und Acetessigester dargestellt hat. Es ist in Alkohol leicht löslich, krystallisirt aus kochendem Benzol in kleinen, durchsichtigen Krystallen und schmilzt bei etwa 122°. In Wasser löst es sich weniger, als Hydroresorcin, ist jedoch nicht so schwer löslich als Dimethylhydroresorcin[4]). Die Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt.

Aequiv. durch Titr.: Gef. 129.
Ber. 126.

Beim Kochen mit Alkalien wird der Hydroorcinring ebenso wie beim Hydroresorcin[5]) gespalten. Das Dimethylhydroresorcin dagegen bleibt selbst beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 150—160° zum grossen Theil unverändert; es zeigt sich der hindernde Einfluss der beiden an einem Kohlenstoffatom stehenden Methyle.

---

[1]) Ann. d. Chem. **278**, 28. [2]) Diese Berichte **26**, 1975.

[3]) Ann. d. Chem. **289**, 170; diese Berichte **27**, 2344; R. Biedermann, Diss. 1895; Manitz, Diss. 1896.

[4]) Vorländer und Erig, Ann. d. Chem. **294**, 314.

[5]) Ann. d. Chem. **294**, 272.

Das Dioxim des Hydroorcins $C_7H_{12}N_2O_2$ krystallisirt au kochendem Wasser in glänzenden Prismen, aus Weingeist in Nadelr und enthält kein Krystallwasser. Schmp. 155—157°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.9.
Gef. » » 17.5.

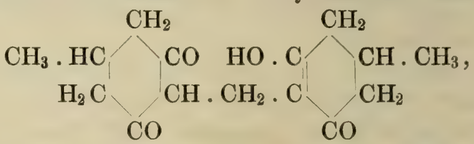
Die Formaldehydverbindung $C_{15}H_{20}O_4$ scheidet sich au der heissen alkoholischen Lösung in weissen Nadeln aus; durc Eisenchlorid wird die Lösung braun gefärbt. Schmp. 152°.

Analyse: Ber. Procente: C 68.2, H 7.5.
Gef. » » 68.0, » 7.6.

Diese Verbindung und ihre aus Hydroresorcin und Dimethyl hydroresorcin entstehenden Verwandten sind in mehrfacher Hinsich von Interesse. Obgleich 2 Moleküle des einbasischen Hydroorcin sich mit Formaldehyd condensiren, verhält sich das Ganze gege Alkalien wie eine einbasische Säure.

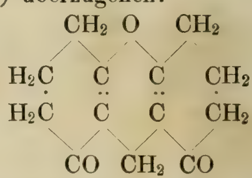
Aequiv.: Ber. 264.
Gef. 263, 261.

Die Constitution muss demnach unsymmetrisch sein:



indem der auf der einen Seite stehende Theil seine sauren Eiger schaften durch Verwandlung von C(OH):C.CO in CO.CH.C eingebüsst hat.

Dies hindert jedoch das Methylenbishydroresorcin z. B nicht, unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel (Essigsäure anhydrid, concentrirte Schwefelsäure) in ein neutrales Anhydri $C_{13}H_{14}O_3$ (Schmp. 165°) überzugehen:

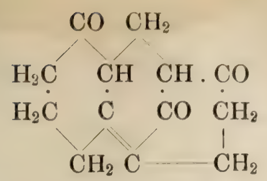


aus welchem durch Erhitzen mit Wasser im Rohr die einbasisch Säure wieder hervorgeht.

Bei der Wasserabspaltung entsteht kein Abkömmling des Cyclo hexenons, wie aus Hagemann's[1]) Methylendiacetessigester und au zahlreichen analogen 1.5-Diketonen, welche Knoevenagel[2]) darge stellt hat, und dies scheint uns darauf hinzudeuten, dass eine Ringbrück

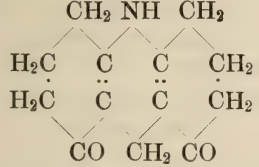
[1]) Diese Berichte **26**, 876.

[2]) Ann. d. Chem. **281**, 25; **288**, 321.



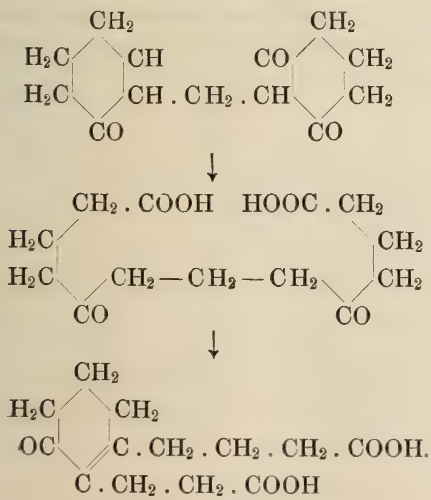
— eine solche müsste hier entstehen — bei hydroaromatischen Substanzen ebenso wie bei aromatischen sich nicht nach Belieben schlagen lässt.

Das Methylenbishydroresorcin verleugnet im Uebrigen seine Verwandtschaft mit dem Methylendiacetessigester nicht. In Berührung mit alkoholischem Ammoniak verwandelt es sich in ein Acridinderivat, $C_{13}H_{15}NO_2$:



einen gelben, mit grüner Fluorescenz löslichen Körper (Schmp. oberhalb 300° unter Zersetzung), aus welchem bei der Zinkstaubdestillation in reichlicher Menge Acridin selbst entsteht. Ebenso verhält sich das oben erwähnte Anhydrid gegen Ammoniak.

Durch kochende Alkalilauge wird die Formaldehydverbindung des Hydroresorcins gespalten, während das tetramethylirte Product der kochenden Lauge widersteht. Die zweibasische Monoketonsäure $C_{13}H_{18}O_5$ (Schmp. 76°), die wir isolirten, bildet sich wahrscheinlich in folgender Weise:



324. W. Meyerhoffer: Einige Anwendungen der chemischen Gleichgewichtslehre auf complexe anorganische Verbindungen.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar v. Verf.]

Herr Friedheim hat in einer Reihe von sehr interessanten Abhandlungen eine grosse Zahl von eigenthümlichen anorganischen Complexen beschrieben. Es schien mir von Interesse zu prüfen, inwieweit sich auf seine Verbindungen und ihre Darstellungsweisen die Gleichgewichtsgesetze anwenden lassen.

Um einen bestimmten Fall zu discutiren, wähle ich die Verbindung Kaliumdichromarsenat[1]) $(K_2Cr_2O_7)_2$, As_2O_5, H_2O.

Engt man eine Lösung, die 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auf 1 Mol. As_2O_5 enthält, bei gewöhnlicher Temperatur ein, so krystallisirt zunächst $K_2Cr_2O_7$, Kaliumbichromat, aus, und hierauf folgt die Ausscheidung jenes Complexes, während die Mutterlauge, wie leicht einzusehen, einen Ueberschuss an Arsensäure gegenüber dem Kaliumbichromat aufweist. Die Kaliumbichromat und Arsensäure enthaltende Lösung wurde aus verschiedenen festen Körpern hergestellt. Folgende Tabelle giebt darüber Auskunft:

Tabelle 1.

No.	Gelöste Körper	Zusammensetzung der Lösung nach Oxyden ohne Rücksicht auf den Wassergehalt	Verhältniss von As_2O_5 zu $K_2Cr_2O_7$ in der Lösung	Verhalten beim Einen[...]
1	$CrO_3 + KH_2AsO_4$	$K_2O, 2CrO_3, As_2O_5$	1	Zuerst erscheint $K_2Cr_2O_7$ [...] auf $(K_2Cr_2O_7)_2, As_2O_5, H_2O$ [...], es bleibt eine stark arse[n-] haltige Mutterlauge zurü[ck, die] nicht zum Krystallisiren g[ebracht] werden kann.
2	$As_2O_5 + 2K_2Cr_2O_7$	$2K_2O, 4CrO_3, As_2O_5$	$^1/_2$	wie No. 1.
3	$2K_2HAsO_4 + 4CrO_3$	$2K_2O, 4CrO_3, As_2O_5$	$^1/_2$	wie No. 1.
4	$2KH_2As_2O_4 + 2CrO_3$	$K_2O, 2CrO_3, As_2O_5$	1	wie No. 1.
5	$K_2Cr_2O_7 + 2H_3AsO_4$	$K_2O, 2CrO_3, As_2O_5$	1	wie No. 1.

Aus der Tabelle geht somit hervor, wie auch schon die Autoren bemerkten, dass aus allen Lösungen, die nur $^1/_2$ oder 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ enthalten, das Kaliumdichromarsenat erst nach vorhergehender Ausscheidung von Kaliumbichromat auskrystallisirt. Arbeitet man aber von Anfang an mit einem Ueberschuss von Arsen-

[1]) Friedheim u. Mozkin: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 6, 273, 1894.

säure, lässt man auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ z. B. 2 Mol. As_2O_5 (K_2O, 2 CrO_3, 2 As_2O_5) einwirken, so entsteht ohne Bildung von $K_2Cr_2O_7$ glatt 2 K_2O, As_2O_5, 4 CrO_3 + X aq, während der Ueberschuss an Arsensäure in der Mutterlauge verbleibt. Ausser der hydratischen Verbindung des Kaliumdichromarsenats $(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O$ wurde auch noch einmal die anhydrische Verbindung erhalten, und zwar ebenfalls aus einer Lösung, enthaltend 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auf 1 Mol. As_2O_5, welche wieder zuvor Kaliumbichromat abgesetzt hatte. Auch lieferten die in der Tabelle angeführten Lösungen nicht gerade immer das hydratische Salz, sondern solches »mit wechselndem Wassergehalt«, worunter wohl 0—1 Mol. H_2O zu verstehen sind. Hier herrscht also scheinbar Regellosigkeit.

Schliesslich wird noch angegeben, dass es nicht gelingt, die Verbindung aus Wasser umzukrystallisiren; es scheidet sich nämlich beim Eindampfen des Wassers wieder zunächst Kaliumbichromat ab, während die complexe Verbindung wie früher erst aus der arsensäurereicheren Lösung austritt. Speciell aus letzterer Thatsache wird (loc. cit. pag. 294) geschlossen, dass der betreffende Körper keine Molekülverbindung sein kann, da eine solche doch durch Zusammenkrystallisiren der Componenten herstellbar sein müsste.

Soweit der uns hier interessirende Inhalt der gedachten Abhandlung.

Hält man sich nun die Resultate vor Augen, welche das Studium der Doppelsalze in den letzten Jahren zu Tage gefördert hat,[1]) so wird man obigem Urtheile wohl kaum beipflichten können. Die fraglichen Verbindungen zeigen im Gegentheil ganz die charakteristischen Eigenthümlichkeiten, die bei Doppelsalzen festgestellt wurden, und es steht nichts im Wege, sie zu den Molekülverbindungen zu zählen. Dies erhellt sogleich aus folgenden, für jene Verbindungen gültigen Sätzen:

1. Lässt sich eine Molekülverbindung aus Wasser nicht umkrystallisiren, indem zunächst die eine Componente ($K_2Cr_2O_7$) austritt, so befindet sich die Molekülverbindung in ihrem »Umwandlungsintervall«.

2. Innerhalb desselben kann die betreffende Verbindung nur aus Lösungen erhalten werden, welche die zweite Componente (As_2O_5) im Ueberschuss enthalten.

3. Durch fortgesetztes Einengen einer solchen, die zweite Componente im Ueberschuss enthaltenden Lösung gelangt schliesslich im

[1]) Man sehe z. B. J. H. van't Hoff: Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig, 1897.

Allgemeinen neben der Molekülverbindung auch die Componente selbst in fester Form (falls eine solche vorhanden ist) zur Abscheidung (anhydrisch oder in Gestalt irgend eines Hydrates). Dies konnte hier wohl deshalb nicht beobachtet werden, weil die Wasserentziehung aus der stark arsensäurehaltigen Lösung nur schwierig durchzuführen wäre.

Wir wollen jetzt versuchen, auf Grund unserer Kenntnisse über die Doppelsalze ein vollständiges Bild der successiven Krystallisationen aus den betrachteten Lösungen zu gewinnen, wobei wir auch der hydratischen und der anhydrischen Form des Complexes ihren Platz anweisen werden.

Gehen wir (zum Zwecke der grössten Allgemeinheit) von einer Lösung aus, die auf 1 Mol. As_2O_5 mehr als 1 und weniger als 2 Mol. $K_2Cr_2O_7$ enthalten mag. Wir stellen uns durch eine genügende Menge Wasser eine Lösung dieser Stoffe her und beobachten nunmehr die Stadien der Krystallisation bei der Einengung etwa durch Stehen neben Schwefelsäure bei constanter Temperatur[1]):

1. Stadium: $K_2Cr_2O_7$ erscheint und fällt aus, bis die Lösung jene Concentration erreicht hat, welche die gesättigte Lösung in Berührung mit den beiden Bodenkörpern $K_2Cr_2O_7 + (K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O$ bei der Versuchstemperatur hat.

2. Stadium: Hat die Lösung den genügenden Ueberschuss an Arsensäure erhalten, so scheidet sich nunmehr auch $(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O$ aus und die Lösung wird eine gesättigte, indem die drei Stoffe $K_2Cr_2O_7$, As_2O_5 und H_2O in vier Phasen, nämlich: $(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, Lösung und Dampf auftreten.[2]) Da nun eine gesättigte Lösung beim Einengen ihre Zusammensetzung nicht ändern darf, so wird im zweiten Stadium das feste Kaliumdichromarsenat sich vermehren, das $K_2Cr_2O_7$ aber sich vermindern und schliesslich ganz aufgezehrt werden.

---

[1]) Vergl. dazu: Phasenregel, Leipzig und Wien 1893, pag. 49, sowie Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Math. Classe Bd. CI. Abth. IIb, Juli 1892.

[2]) Will man zur Definition der gesättigten Lösungen nicht gerade die Phasenregel gebrauchen, so kann man auch die folgende, auf analytischen Angaben beruhende, anwenden: »Eine Lösung ist nur dann gesättigt, wenn die zur Ermittelung ihrer Zusammensetzung nothwendige Zahl von einander unabhängigen analytischen Daten gleich oder um nur 1 grösser ist, als die Zahl der Bodenkörper«, oder noch allgemeiner: »Eine Lösung ist gesättigt, wenn die Analyse derselben eine gleiche oder eine nur um 1 grössere Zahl von analytischen Bestimmungen erfordert, als die Analyse des Gemenges der Bodenkörper.« Selbstverständlich stehen diese Definitionen mit der Phasenregel im engsten Zusammenhang.

3. Stadium: Es erscheint nunmehr durch die wasserentziehende Wirkung des As_2O_5 neben $(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O$ auch $(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5$, wodurch die Lösung wieder zu einer gesättigten wird. Engt man weiter ein, so wird nicht der Lösung Wasser entzogen, sondern nur dem Hydrat, welches gleichzeitig anhydrisches Salz bildet, während die Menge der Lösung unverändert bleibt. (Ueber diesen Typus von gesättigten Lösungen vergl. die folgende Abhandlung.)

5. Stadium: Ist das Hydrat völlig verschwunden, so scheidet sich eine Zeit lang nur noch das Anhydrid ab, während der Gehalt der Lösung an Arsensäure wieder ansteigt. Könnte man bei der Versuchstemperatur noch weiter einengen oder noch energischere wasserentziehende Mittel anwenden, so würde im

6. Stadium: $(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5$ neben H_3AsO_4 bis zum völligen Eintrocknen der Lösung zur Ausscheidung gelangen.

Ein Blick über diese verschiedenen Krystallisationen klärt uns sofort über einige Punkte jener Arbeit auf. Analysirte man die Bodenkörper während des dritten Stadiums, so gelangt man zur Formel $(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O$. Fiel hingegen die Analyse bereits in das Bereich des 5. Stadiums, so musste man die Formel $(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5$, also das Anhydrid erhalten. Ein Gemenge mit zwischen 0 und 1 variirendem Wassergehalt musste dagegen resultiren, wenn die Bodenkörperbestimmung während des vierten Stadiums platzgegriffen hatte. Hier lag also ein Gemenge des hydratischen und des anhydrischen Complexes vor, dessen Wassergehalt in diesem Stadium von 1 auf 0 herabsinkt. Die beiden einander sehr ähnlichen Complexe dürften es hier nicht gestattet haben, sie von einander zu unterscheiden. In dieser Weise findet demnach der verschiedene Hydratirungszustand des Complexes seine einfache Erklärung.

Zur besseren Uebersicht seien die 6 Stadien hier noch einmal tabellarisch zusammengefasst. Vorerst aber möchte ich noch vorschlagen, ein neues Symbol einzuführen. Es handelt sich um die Zusammensetzung einer Lösung bei gleichzeitiger Angabe der Bodenkörper. Für Löslichkeit schlage ich den Buchstaben S (solubilitas) vor, der für die meisten Sprachen passen würde (engl.: solubility, franz.: solubilité) und ferner die Angabe der Bodenkörper als Index zu S. Wir hätten also beispielsweise

$$S_{NaCl} \text{ bei } 0^0 = 100\,H_2O,\ 10.98\,NaCl$$

oder

$$S_{NaCl} \text{ bei } 0^0 = NaCl\,.\,9.103\,H_2O,$$

d. h. bei 0° enthält die in Berührung mit NaCl befindliche gesättigte Lösung 10.98 Mol. NaCl auf 100 Mol. H_2O oder entsprechend 9.103 Mol. H_2O auf 1 Mol. NaCl. Es wäre

$$S_{\text{Schönit} + K_2SO_4} \text{ bei } 25^0\,{}^{1)} = 100\, H_2O,\, 1.6\, K_2SO_4,\, 2.2\, MgSO_4$$

oder

$$S_{\text{Schönit} + K_2SO_4 + KCl} \text{ bei } 25^0\,{}^{1)} = 100 H_2O,\, 9.2 Cl,\, 1.1 SO_4,\, 5.0 K,\, 3.2 Mg,$$

wobei im letzteren Falle, um willkürlichen Annahmen über den Zustand der Salze in der Lösung aus dem Wege zu gehen, die Zusammensetzung letzterer nicht in Salzen, sondern lediglich in Aequivalenten der Bestandtheile erscheint. Bei einer Umwandlungstemperatur würde links die Maximalzahl der Bodenkörper ($n + 2$ auf n Stoffe) erscheinen. So hätten wir

$$S_{Na_2SO_4 10 H_2O + Na_2SO_2} \text{ bei } 32^0\, 75 = Na_2SO_4 \,.\, 15.6\, H_2O$$

oder

$$S_{CuCl_2 . 2 H_2O . 2KCl + CuCl_2 KCl + KCl} \text{ bei } 92^0 = 100\, H_2O \,.\, 15.5\, CuCl_2,\; 25.1\, KCl.$$

Dies Symbol gestattet ferner die Annehmlichkeit, mit den Zusammensetzungen der Lösungen operiren zu können, ohne die vielfach nichtssagenden numerischen Daten einzuführen. Anstatt derselben gebrauchen wir eben die linke Seite der Gleichung und fügen noch etwa die Temperatur als linken unteren, sowie die »Stoffe« des Systems als rechten oberen Index hinzu. $0^0 S_{NaCl}^{NaCl . H_2O}$ ist für viele Zwecke weit anschaulicher als $NaCl . 9.103 H_2O$ und vor Allem ein durchaus eindeutig bestimmtes System, was von dem zweiten Ausdruck bekanntlich nicht immer der Fall zu sein braucht.

Kehren wir nach dieser Einschaltung zu unseren Krystallisationen zurück. Wir hatten dort (bei stets gleicher Temperatur) drei gesättigte Lösungen, deren Zusammensetzung war:

$$S_{K_2Cr_2O_7 + (K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O} \quad \text{2tes Stadium} = S_{I}$$

$$S_{(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O + (K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5} \quad \text{4tes Stadium} = S_{II}$$

$$S_{(K_2Cr_2O_7)_2 As_2O_5 + H_3AsO_4} \text{ (nicht realisirt) } \quad \text{6tes Stadium} = S_{III}.$$

Auf Grund unserer Ausführungen können wir jetzt folgende Tabelle entwerfen:

---

[1]) Löwenherz, Zeitschrift für physik. Chemie 13, 483; 1894.

Tabelle 2.

Stadium der Krystallisation	Art der Lösung	Zusammensetzung der Lösung während dieses Stadiums	Gattung und Verhalten der Bodenkörper
1.	Ungesättigt	Geht von $S^{K_2Cr_2O_7:As_2O_5:H_2O}_{K_2Cr_2O_7}$ nach S_I	$K_2Cr_2O_7$ bildet sich.
2.	Incongruent gesättigt[1])	S_I	$K_2Cr_2O_7$ wird aufgezehrt $(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O$ bildet sich.
3.	Ungesättigt	Geht von S_I nach S_{II}	$(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O$ bildet sich.
4.	Uneinengbar gesättigt (vergl. folgende Abhandlung)	S_{III}	$(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5 . H_2O$ wird aufgezehrt, $(K_2Cr_2O_7)_2 As_2O_5$ bildet sich.
5.	Ungesättigt	Geht von S_{II} nach S_{III}	$(K_2Cr_2O_7)_2 . As_2O_5$ bildet sich.
6.	Congruent gesättigt[1])	S_{III}	$(KrCr_2O_7)_2 . As_2O_5 + H_3AsO_4$ würden bis zum gänzlichen Eintrocknen ausfallen.

[1]) Unter einer »congruent gesättigten Lösung« versteht man eine solche, bei der die Bodenkörper während der isothermischen Einengung gleichmässig bis zum völligen Eintrocknen der Lösung zunehmen. Umgekehrt lässt sie sich stets aus den Bodenkörpern mittels Wasserzusatzes herstellen. Eine »incongruent gesättigte Lösung« zeigt beim Einengen Verschwinden von mindestens einem Bodenkörper, sie kann niemals durch blosses Auflösen der Bodenkörper in Wasser erhalten werden, vielmehr ist dazu stets der Zusatz anderer Stoffe nothwendig. Man sehe: Meyerhoffer, Sitz.-Ber. d. Wiener Akademie, Math. Classe Bd. CIV, IIb Decbr. 1895. In dieser Abhandlung ist übrigens angegeben worden (Seite 10, Anm. 1), dass in gewissen Fällen, wie z. B. bei $CaCl_2 . 6H_2O$, die zur Bildung der gesättigten Lösung nothwendige H_2O-Menge eine negative sein kann. Es erscheint aber richtiger, Fälle wie diese vorläufig von der Definition auszuschliessen, zumal ja in solchen Lösungen nicht mehr das H_2O, sondern das $CaCl_2$, resp. das $CaCl_2 . 6H_2O$ als Lösungsmittel functionirt. Wir können es daher bis auf Weiteres bei den positiven H_2O-Mengen bewenden lassen.

325. W. Meyerhoffer: Notiz über uneinengbare Lösungen.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Mit diesem Namen möchte ich eine Klasse von Lösungen, in Berührung mit Bodenkörpern, zu benennen vorschlagen, welche insgesammt ein charakteristisches Merkmal besitzen: Bei isothermer Wasserentziehung giebt nicht die Lösung, sondern die Bodenkörper das Wasser ab. Es bleibt daher nicht nur die Zusammensetzung der Lösung — wie bei gesättigten Lösungen überhaupt —, sondern auch ihre Quantität unverändert, so lange der betreffende Bodenkörper noch vorhanden ist.

Eine solche Lösung tritt auf, wenn die Tension eines Bodenkörpers gleich ist der Tension der Lösung. Beispiele dafür sind:

1. Sämmtliche Gefrierpunktskurven, also Systeme wässriger Lösungen mit Eis am Boden. Bei diesen haben bekanntlich Eis und Lösung denselben Dampfdruck, es wird auch beim Einengen die Quantität der Lösung constant bleiben, bis dasEis ganz verschwunden ist.

2. Systeme mit 2 Hydraten oder einem Hydrat und anhydrischem Salz am Boden. Solche Lösungen hat Löwenherz (Zeitschr. physik. Chemie **13**, 480; 1894) realisirt (Lösung VII). $MgSO_4 . 7 H_2O$ und $MgSO_4 . 6 H_2O$ liegen am Boden. Bei 25° enthalten 1000 Mol. H_2O, 15 Mol. $MgSO_4$ und 73 Mol. $MgCl_2$. Ferner (Lösung XIV, S. 472) $MgSO_4 . 7 H_2O$, $MgSO_4 . 6 H_2O$ und KCl liegen am Boden. Zusammensetzung in Mol. 1000 H_2O; 70 Cl_2; 15 SO_4; 8 K_2; 77 Mg. Ein dritter Fall tritt uns hier in der Friedheim'schen Arbeit[1]) im 5. Stadium der Einengung entgegen, wo das Hydrat und das Anhydrid des Kaliumdichromarsenats auf dem Boden liegen. Das Resultat der Einengung wird in all diesen Fällen Verschwinden des höheren Hydrats und Bildung des niederen (resp. des Anhydrids) sein, ohne dass der Lösung Wasser entzogen wird. Zu erwähnen sind hier ferner die Lösungen mit je zwei Eisenchloridhydraten am Boden[2]), nur enthielten dort die Lösungen noch einen zweiten flüchtigen Bestandtheil, nämlich Salzsäure, sie eignen sich daher weniger für einfache Betrachtungen über isothermische Einengung. Noch jüngeren Datums ist die Lösung[3]) $CaCl_2 . 6 H_2O$ und $CaCl_2 . 4 H_2O$ am Boden und der Zusammensetzung $100 H_2O . 14.4 CaCl_2 . 1.37 MgCl_2$.

3. Noch complicirteren Lösungen dieser Art wird man bei Doppelsalzen begegnen. Verbinden sich $MgSO_4 . 7 H_2O$ und $Na_2SO_4 . 10 H_2O$

---

[1]) Siehe vorhergehende Abhandlung.

[2]) Bakhuis Roozeboom und Schreinemakers, Ztschr. physikal. Chem. **15**, 635; 1894. Tabelle 9, 10, 11 und 12.

[3]) Van't Hoff und Kenrick: Sitz.-Ber. Preuss. Akad. Math. Classe Bd. XXIV, Sitzung vom 6. Mai 1897.

bei 22° zu Astrakanit, so wird man durch Zusatz irgend eines Fremdkörpers, z. B. $MgCl_2$, sämmtliche drei Sulfate auch unterhalb dieser Temperatur neben einander als Bodenkörper haben können und zwar wird diese Temperatur um so tiefer herabgedrückt werden können, je aufnahmefähiger die Lösung für den Fremdkörper ist, d. h. je mehr sie von ihm aufnehmen kann, ohne einen neuen Bodenkörper abzuscheiden. Eine Lösung aber mit jenen drei Sulfaten am Boden ist wieder eine uneinengbare.

4. Ebenso lässt sich voraussehen, dass zwei reciproke Salzpaare als Bodenkörper auftreten können, wenn die Lösung noch einen fünften fremden Stoff enthält u. s. w. Solche Fälle sind jedoch bisher gänzlich unbekannt.

Die aufgezählten Beispiele werden genügen, um den Charakter der Lösungen klar hervortreten zu lassen. Es sei noch bemerkt, dass sie im Sinne der Phasenlehre Gleichgewichte vorstellen, bei denen der eine Stoff bloss in einer Phase (der Lösung) auftritt, die sich an dem betrachteten Vorgang (Wasserentziehung) gar nicht betheiligt. Folgende Sätze ergeben sich sehr leicht für die gesättigten uneinengbaren Lösungen (über ungesättigte siehe weiter oben):

I. Die gesättigten uneinengbaren Lösungen sind Punkte einer Curve, welche zwei Umwandlungspunkte (multiple Punkte) verschiedenen Grades verbinden, also Tripelpunkte mit Quadrupelpunkten, solche mit Quintupelpunkten etc. Beispielsweise verbindet die Gefrierpunktscurve den Tripelpunkt des H_2O mit dem Quadrupelpunkt des Kryohydrats, die van't Hoff-Kenrick'sche Curve den Quadrupelpunkt

$$CaCl_2 . 6\,H_2O \rightleftarrows CaCl_2 . 4\,H_2O + \text{Lös. } (29^0\,44)$$

mit dem Quintupelpunkte

$$CaCl_2 . 2\,MgCl_2 . 12\,H_2O + CaCl_2 . 6\,H_2O \rightleftarrows CaCl_2 . 2\,MgCl_2 . 12\,H_2O + CaCl_2 . 4\,H_2O + \text{Lös. } (28^0) \text{ etc.}$$

II. Die Curven uneinengbarer Lösungen haben stets ein Temperaturmaximum im niedrigeren Multipelpunkt. So endigt die Eiscurve im Tripelpunkt von H_2O, die van't Hoff-Kenrick'sche Curve im Quadrupelpunkt 29° 44, die Astrakanit- — Bittersalz- — Glaubersalz-Curve im Quintupelpunkt bei 22°. Der nicht auf dem Boden vorhandene Bestandtheil convergirt in der Lösung gegen Null, je mehr man sich dem oberen Multipelpunkte nähert.

III. Es sei ausdrücklich erwähnt, dass die Sättigung keine nothwendige Eigenschaft der uneinengbaren Lösungen ist. Beispielsweise ist eine Lösung mit Eis am Boden und mehreren Salzen in der Lösung nicht gesättigt und doch uneinengbar.

IV. Schliesslich sei erwähnt, dass auch Fälle bekannt sind, in denen das Hydrat am Boden seiner Lösung einen grösseren Dampf-

druck besitzt, als diese. Dies ist bei den wasserärmeren Löslichkeitscurven von Hydraten der Fall, die einen Schmelzpunkt aufweisen, wie $CaCl_2 . 6 H_2O$ bei 30°2 (Bakhuis Roozeboom). In Berührung mit einer Lösung von z. B. 5.9 H_2O auf 1 $CaCl_2$ unterhalb 30°2 hat $CaCl_2 . 6 H_2O$ eine grössere Tension als die Lösung. Es kann aber nicht zerfallen, weil für das 0.1 H_2O kein Platz ist, indem durch dessen Eintritt die Tension der Lösung vergrössert würde. Hier wird beim Einengen ebenfalls der Bodenkörper verschwinden, indem er nach Verdampfung von 0.1 H_2O die Lösung vermehrt. Hiernach fehlt in diesem nnd allen ähnlichen Fällen ein Hauptmerkmal der Uneinengbarkeit, nämlich die constante Quantität der Lösung; sie gehören also nicht zu dieser Gattung von Lösungen.

Wilmersdorf b. Berlin. Juni 1897.

Institut von Prof. van't Hoff.

Berichtigung.

Jahrgang **30**, Heft 8, S. 983, Z. 11 v. u. lies:

»$Cl . N : N . C_6H_{4-n} < {}^{nX}_{N : N . R}$« statt »$Cl . N . C_6H_{(4n)} < {}^{nX}_{N : N . R}$«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 26. Juli 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung ihr Mitglied, Hofrath Prof. Dr.

W. PREYER

in Wiesbaden, verloren hat.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn.:

Kenrick, Dr. F. B., Toronto;
Barendracht, Dr. H. P., } Delft;
Wys, Dr. J. J. A., } Delft;
Baldwin, G. H., Pasadina;
Hesse, Dr. A., Leipzig;
Noerr, W., Karlsruhe;
Brahm, C., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Vogel, Julius, Schumannstr. 11, } Berlin (durch C. Harries und W. Traube);
Lücke, Georg, Bülowstr. 65 III, } Berlin (durch C. Harries und W. Traube);
Alway, Dr. F. J., Vittoria [Ontario, Canada] (durch L. Gattermann und H. Goldschmidt);
Sidener, Prof. C. F., State University, Minneapolis [Minn., U. S. A.] (durch F. P. Treadwell und E. Bamberger);
Walker, Jamieson A., Killygowon, Co. Donegal, Irland (durch K. Auwers und L. Gattermann);
Ladisch, Carl, Apotheker, Blüthenstr. 12 I, München (durch A. Einhorn und W. Koenigs);

Bone, Dr. W. A., Battersea Polytechnic Institute, London SW. (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Fränkel, Dr. Sigm., Docent, Porzellangasse 54, Wien IX (durch J. Herzig und J. Pollak).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. II. Bd. 3.—5. Heft: Die Chemie des Weines von L. Grünhut. 6.—7. Heft: Ueber Tautomerie von W. Wislicenus. Stuttgart 1897.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

326. Kurt Sembritzki: Ueber Malonyldiäthylharnstoff und 1.3-Diäthylharnsäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat.]

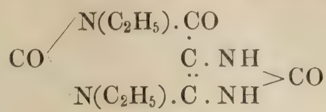
(Eingegangen am 6. Juli, mitgetheilt in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. O. Piloty.)

Während Dimethylderivate der Harnsäure in grosser Zahl bekannt sind, und neuerdings durch die Verwandlung in die entsprechenden Xanthine ein erhöhtes Interesse erhalten haben, ist die Kenntniss der Aethylharnsäuren sehr lückenhaft. Sie beschränkt sich auf die vor langer Zeit von Drygin angestellten Versuche[1]), die Harnsäure mit Hülfe des Bleisalzes zu äthyliren, wobei eine Diäthyl- und Triäthyl-Harnsäure entstehen soll. Die Producte sind aber sehr wenig untersucht und über ihre Structur ist garnichts bekannt.

Um zu Aethylderivaten der Harnsäure von bestimmter Structur zu gelangen, habe ich deshalb auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer den synthetischen Weg eingeschlagen und die Diäthylbarbitursäure (Malonyldiäthylharnstoff) als Ausgangsmaterial gewählt. Diese noch unbekannte Verbindung entsteht analog dem Dimethylderivat[2]) aus Malonsäure und Diäthylharnstoff bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid. Sie lässt sich dann nach bekannten Reactionen

[1]) Jahresberichte 1864, 630. [2]) E. Mulder, diese Berichte 12, 466.

in Diäthyluramil, in Diäthylpseudoharnsäure und schliesslich nach dem Verfahren von E. Fischer in 1.3-Diäthylharnsäure,



verwandeln.

Nebenbei wurden noch einige andere Derivate der Diäthylbarbitursäure dargestellt. Diese Producte sind im Allgemeinen den bekannten Methylverbindungen sehr ähnlich; auf kleine Abweichungen werde ich bei den einzelnen Verbindungen aufmerksam machen.

Malonyldiäthylharnstoff, $CO[N(C_2H_5).CO]_2CH_2$.

6.2 g Malonsäure werden vermischt mit 11.2 g Diäthylharnstoff und nach Zusatz von 6 g frischem Phosphoroxychlorid in einem Kolben zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die anfangs farblose Masse unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure eine gelbrothe Färbung und grünliche Fluorescenz annimmt. Zu dem erkalteten Syrup fügt man das halbe Volum Wasser und lässt mehrere Tage stehen, bis der anfangs als Oel gefällte Malonyldiäthylharnstoff krystallisirt. Ist man einmal im Besitz der Krystalle, so kann durch Einimpfen derselben bei einer neuen Operation die Krystallisation sehr beschleunigt werden. Aus der wässrigen Mutterlauge lässt sich der in Lösung gebliebene Malonyldiäthylharnstoff ausäthern. Da dies Product aber nicht krystallisirt, so wird es am Besten zur Darstellung der leichter isolirbaren Violursäure oder des Dibrommalonyldiäthylharnstoffs benutzt. Die Ausbeute an reinen Krystallen betrug nur etwa 15 pCt., dagegen die Gesammtausbeute an Malonyldiäthylharnstoff, welche durch die Darstellung der Derivate bestimmt werden konnte, etwa 40 pCt der Theorie.

Zur völligen Reinigung werden die Krystalle in warmem Benzol gelöst, worauf zu der Flüssigkeit ein Ueberschuss von Petroläther gefügt wird. Das hierbei ausfallende Oel verwandelt sich beim Einimpfen eines Kryställchens alsbald in eine farblose Krystallmasse. Das Präparat war für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 52.17, H 6.52, N 15.22.

Gef. » » 52.23, » 6.70, » 15.07.

Der Malonyldiäthylharnstoff schmilzt bei 52—53°, ist in kaltem Wasser und Petroläther sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und heissem Wasser, sehr leicht in Benzol, Aether, Methylalkohol, Essigäther, Aceton und Eisessig.

Die Krystalle des Malonyldiäthylharnstoffs gehören nach der krystallographisch-optischen Untersuchung, welche Hr. Tietze gütigst

übernommen hat, dem rhombischen System an. Vorherrschend ist die Form ∞P, oben begrenzt durch ein P$\bar{\infty}$.

Wenn man statt der oben angegebenen Quantitäten äquimolekulare Mengen von Diäthylharnstoff, Malonsäure und Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr zwei Stunden auf 100° erhitzt, so erhält man ein dunkelgefärbtes Reactionsgemisch von starker grüner Fluorescenz, das nach Aufnahme mit 2 Vol. heissen Wassers in der Kälte beim Reiben mit einem Glasstab ein gelbes krystallinisches Product ausfallen lässt. Dies enthält jedoch gar keinen Malonyldiäthylharnstoff, da es nicht die Violursäurereaction giebt. Nach Lösen in wenig Eisessig und Fällen mit Wasser wurde daraus ein bei 62 ½° schmelzendes gelbliches Product isolirt, das durch die Analyse als Acetylmalonyldiäthylharnstoff erkannt wurde:

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_2O_3(C_2H_3O)$.

Procente: C 53.10, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 52.75, » 6.48, » 12.14.

Die Bildung von Acetylmalonyldiäthylharnstoff erklärt sich unter den angewandten Bedingungen daraus, dass ein Theil der Malonsäure in Essigsäure und Kohlendioxyd zerfällt.

Ein analoges Product bildet sich nach Grimaux[1]) auch bei der Synthese der Barbitursäure selbst und ist von Conrad und Guthzeit[2]) als Acetbarbitursäure erkannt worden.

Diäthylviolursäure, $CO[N(C_2H_5).CO]_2C:N.OH$.

Malonyldiäthylharnstoff wird mit dem doppelten Gewicht Wasser und etwas mehr, als der berechneten Menge Kalium- oder Natrium-Nitrit geschüttelt, wobei er sich von selbst erwärmt und eine intensiv purpurrothe Flüssigkeit entsteht. Zum Schluss erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade, um die Reaction zu Ende zu führen. Während der Operation scheidet sich das Alkalisalz der Diäthylviolursäure als dicker Krystallbrei ab.

Man kann für diese Operation auch den rohen öligen Malonyldiäthylharnstoff verwenden, wodurch die Darstellung der Violursäure sehr vereinfacht wird.

Nach dem Erkalten wird das Salz abfiltrirt, mit wenig Eiswasser gewaschen und aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt.

Hierbei verändert sich die Purpurfarbe der Salze; die Kaliverbindung resultirt als gelbes Krystallpulver und das Natriumsalz als rothe Masse. — Beide haben eine anormale Zusammensetzung: Sie enthalten auf 1 Atom Alkalimetall 2 Moleküle Diäthylviolursäure und ausserdem noch Krystallwasser, welches aber nicht direct bestimmt werden konnte, weil beim Erhitzen auf 105° Zersetzung eintritt.

---

[1]) Bull. soc. chim. de Paris 1879, I. [2]) Diese Berichte **15**, 2844.

Das Kaliumsalz bildet mikroskopisch kleine Nädelchen von goldgelber Farbe und scheint die Formel $C_8H_{10}N_3O_4K + C_8H_{11}N_3O_4 + 2H_2O$ zu haben.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4K + 2H_2O$.
Procente: K 7.80, N 16,80.
Gef. » 8.11, 8.04, » 16.86.

Das Natriumsalz krystallisirt aus Wasser in ziegelrothen Nädelchen und scheint die Zusammensetzung $C_8H_{10}N_3O_4Na + C_8H_{11}N_3O_4 + 3H_2O$ zu haben.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4Na + 3H_2O$.
Procente: Na 4.58, N 16.73.
Gef. » » 4.55, » 16.52.

Durch überschüssiges Alkali werden die Salze rasch unter Entfärbung zersetzt. — Ein entsprechendes Ammoniumsalz lässt sich durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu der alkoholischen Lösung der Diäthylviolursäure gewinnen. Es bildet gelbe Kryställchen, welche nach einer Stickstoffbestimmung eine dem sauren Kaliumsalz entsprechende Zusammensetzung zu haben scheinen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4(NH_4) + 2H_2O$.
Procente: N 20.46.
Gef. » » 20.44.

Fügt man dagegen einen Ueberschuss von Ammoniak zu, so entsteht ein blauviolettes Salz, welches sich in ammoniakhaltiger Atmosphäre über Kali trocknen lässt und dann nach einer Stickstoffbestimmung die Zusammensetzung des neutralen Ammoniumsalzes hat.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_3O_4(NH_4)$.
Procente: N 24.35.
Gef. » » 24.31.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol geht es wieder in das gelbe saure Salz über.

In Wasser sehr schwer löslich sind das Baryum- und Blei-Salz, die man aus den Alkalisalzen durch Fällung erhält. Das in Nädelchen krystallisirende Baryumsalz ist namentlich geeignet, um die Diäthylviolursäure aus verdünnter Lösung zu isoliren. — Charakteristisch ist das Ferrosalz, weil seine Lösung tiefblau gefärbt ist. Aus einer nicht zu verdünnten Lösung der Alkaliverbindungen fällt es auf Zusatz von Ferrosulfat als blauschwarzer Niederschlag, während die Lösung die erwähnte Blaufärbung zeigt. Man kann die Färbung als sehr empfindliche Reaction auf Diäthylbarbitursäure benutzen. Versetzt man z. B. eine Lösung der Säure in 10000 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Tropfen Natriumnitrit und Ferrosulfat, so tritt die blaue Farbe noch deutlich hervor.

Für die Darstellung der freien Diäthylviolursäure zerlegt man die in Wasser suspendirten Alkalisalze oder das so leicht isolirbare Baryumsalz mit Schwefelsäure. Aus der warm filtrirten Flüssigkeit scheidet sich dann beim Erkalten die Diäthylviolursäure in kleinen farblosen Blättchen oder in kurzen Prismen ab, welche meist schräg abgeschnitten und oft zu Zwillingen vereint sind. — Man kann auch die freie Diäthylviolursäure mit Aether ausziehen.

Die lufttrockene Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + H_2O$.

	Procente:	C 41.56,	H 5.63,	N 18.18.
Gef.	»	» 41.69,	» 5.80,	» 17.98.

Die Bestimmung des Krystallwassers bot Schwierigkeiten, da beim längeren Trocknen auf 100° Zersetzung eintritt. Selbst bei 60—70° im Vacuum getrocknet, erlitt die Substanz einen Gewichtsverlust, der etwas mehr, als die berechnete Menge des Wassers betrug:

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4 + H_2O$.

	Procente:	H_2O 7.79.
Gef.	»	» 8.22.

Dem entsprechend gab auch das getrocknete Präparat einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_4$.

	Procente:	C 45.07,	H 5.16,	N 19.72.
Gef.	»	» 45.51,	» 5.36,	» 19.75.

Die krystallwasserhaltige Säure schmilzt nicht ganz constant gegen 90° und die getrocknete nicht ganz scharf bei 107°.

Dibrommalonyldiäthylharnstoff, $CO[N(C_2H_5)CO]_2CBr_2$.

Zur Darstellung desselben suspendirt man reine Diäthylbarbitursäure in Wasser und setzt unter Umschütteln in der Kälte tropfenweise Brom zu. Dasselbe wird im Anfang völlig absorbirt, indem sich die Masse von selbst beträchtlich erwärmt. Sobald ein Tropfen Brom eine bleibende bräunliche Färbung erzeugt, wird zur Vervollständigung der Reaction einmal bis gegen 100° erwärmt, wobei die etwa schon abgeschiedenen Krystalle des Bromids wieder schmelzen. Ein Ueberschuss von Brom ist thunlichst zu vermeiden. Beim Abkühlen erstarrt das am Boden liegende schwere Oel krystallinisch. Da es sich in Wasser sehr wenig löst, ist die Ausbeute so gut wie quantitativ, d. h. etwa 180 pCt. des angewandten Malonyldiäthylharnstoffs. — Die Krystallmasse wird möglichst zerkleinert, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen.

Ebenso verfährt man, wenn man den syrupförmigen Malonyldiäthylharnstoff, der durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnen wird, in das Dibromid überführen will.

Endlich sei noch angeführt, dass auch der eingangs erwähnte Acetylmalonyldiäthylharnstoff durch Bromwasser in das nämliche Dibromid übergeführt wird.

Zur Reinigung wird die rohe Bromverbindung in wenig Alkohol heiss gelöst, nöthigenfalls mit Thierkohle aufgekocht, und zur filtrirten Lösung noch in der Wärme soviel Wasser zugesetzt, bis die entstandene Trübung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Dann scheidet sich beim Erkalten das Bromid in glänzendweissen Blättchen aus, die abgesaugt, mit stark verdünntem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Unter dem Mikroskop zeigt das Präparat die Form langgestreckter Prismen oder Nadeln, die meist an dem einen Ende schräg abgeschnitten, am andern domatisch begrenzt sind.

Die Lösung des Bromids wie die feuchten Krystalle färben sich an der Luft allmählich roth.

Man erhält dasselbe Bromderivat auch aus Diäthylviolursäure durch Einwirkung von Brom unter den zuvor beschriebenen Bedingungen als ein sofort ziemlich reines Product.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_3Br_2$.

Procente: C 28.07, H 2.92, N 8.19, Br 46.78.

Gef. » » 28.23, » 3.31, » 8.20, » 46.93, 46.96.

Der Dibrommalonyldiäthylharnstoff schmilzt nicht ganz scharf bei 85—86° (corr. 86—87°).

Er ist in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. Kalte concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn leicht ohne Zersetzung auf und lässt ihn beim Eingiessen in Wasser wieder fallen. Auch verdünnte Natronlauge löst ihn leicht, anscheinend unter völliger Zersetzung, auf. In Alkohol und Benzol ist er, namentlich in der Wärme, leicht löslich, sehr leicht in Aether. Auch siedender Petroläther löst ihn mit Leichtigkeit und lässt ihn beim Erkalten grösstentheils wieder fallen, weshalb derselbe sich gut zum Umkrystallisiren eignet. Beim freiwilligen Verdunsten der kaltgesättigten Lösung in Petroläther wurde das Bromid in Prismen von fast $1/2$ cm Länge erhalten.

Herr Tietze machte mir über die krystallographischen Eigenschaften desselben folgende Mittheiluugen:

Die Krystalle gehören dem monoklinen System an. Beobachtet wurden die Formen: $\infty P\,(110)\ oP\,(001) + \bar{P}\bar{\infty}\,(\bar{1}01)$. Die Krystalle besitzen eine Spaltbarkeit nach oP.

Axenverhältniss: $\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 1.02840 : 1 : 2.33514$; Winkel $\beta = 85^0\ 35'\ 34''$.

Dichlormalonyldiäthylharnstoff.

Zur Darstellung desselben kann man das Reactionsgemisch von Diäthylharnstoff, Malonsäure und Phosphoroxychlorid benutzen. Man

giebt zu demselben direct ½ Volum Wasser und 1 Volum rauchende Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und setzt dann chlorsaures Kalium in kleinen Portionen zu: Das gebildete Chlor wird anfangs völlig absorbirt, und es scheidet sich eine bald krystallisirende weisse Masse aus der Flüssigkeit ab. Man fährt dann unter gelindem Erwärmen mit dem vorsichtigen Zusatz von Kaliumchlorat fort, bis das Gemisch grünliche Farbe und deutlichen Chlorgeruch zeigt.

Das weisse Rohproduct wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Zur Reinigung wird es in heissem Alkohol gelöst und unter Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung und Abkühlung gefällt, wodurch man es in glänzend weissen Blättchen erhält. Dieselben schmelzen scharf bei 86½° (corr. 87½°), was auffallenderweise fast mit dem Schmelzpunkt des Dibromids übereinstimmt, welchem das Chlorderivat überhaupt in den äusseren Eigenschaften und den Löslichkeitsverhältnissen zum Verwechseln ähnlich ist.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_3Cl_2$.

Procente: C 37.95, H 3.95, N 11.07, Cl 28.06.

Gef. » » 38.32, » 4.31, » 11.14, » 27.78.

Einwirkung der Salpetersäure auf Malonyldiäthylharnstoff.

Erwärmt man reinen oder den flüssigen rohen Malonyldiäthylharnstoff in dem anderthalbfachen Volum Salpetersäure (spec. Gew. 1.42) auf dem Wasserbade und setzt einen Tropfen rauchende Säure oder eine Spur eines Nitrits hinzu, so tritt alsbald eine sehr lebhafte Reaction ein, zu deren Milderung man in kaltem Wasser kühlt. Erwärmt man nach Beendigung derselben noch 10 Minuten auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit etwa 3 Vol. heissen Wassers, so fällt eine gelbe harzige Masse aus, während in der Flüssigkeit Diäthylalloxan gelöst bleibt.

Wird das unlösliche Product nach völliger Entfernung der Mutterlauge mit der fünffachen Menge kalten Alkohols verrieben, so bleibt ein weisses krystallinisches Pulver zurück. Dasselbe löst sich in der fünffachen Menge heissen Acetons. Fügt man dazu etwas Alkohol und dann Wasser, so fällt es wieder in kleinen farblosen Krystallen, welche gegen 180° (corr.) unter Zersetzung schmelzen.

Dasselbe Product entsteht aus der Diäthylviolursäure durch Erhitzen mit gewöhnlicher Salpetersäure. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{16}H_{20}N_6O_9$:

Analyse: Ber. Procente: C 43.64, H 4.55, N 19.09.

Gef. » C 43.60, 43.85, 43.87, H 4.88, 4.70, 4.63, N 18.69, 18.41, 18.64.

Dieselbe wird bestätigt durch eine Molekulargewichtsbestimmung: Gef. 421. Ber. 440.

Die Constitution der Verbindung habe ich nicht mit Sicherheit feststellen können. Dieselbe könnte das Anhydrid aus 2 Mol. Mononitromalonyldiäthylharnstoff sein:

$$2\,C_8H_{11}N_3O_5 - H_2O = C_{16}H_{20}N_6O_9.$$

Sie könnte aber auch das Anhydrid aus einem Molekül Dinitromalonyldiäthylharnstoff und einem Molekül Malonyldiäthylharnstoff sein.

Von dem Violantin, welches bekanntlich eine Verbindung von 1 Mol. Nitromalonylharnstoff und 1 Mol. Nitrosomalonylharnstoff ist, unterscheidet sie sich durch ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure.

Die Substanz zeigt unter dem Mikroskop charakteristische Formen von nahezu quadratischem Umriss. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr schwer, in Eisessig, Aceton und Benzol dagegen leicht löslich. Alkalien lösen sie unter schwacher Gasentwickelung mit tiefgelber Farbe.

Tetraäthylalloxanthin.

$$CO[N(C_2H_5).CO]_2C(OH).(OH)C[CO.N(C_2H_5]_2CO.$$

Bei der Oxydation des Malonyldiäthylharnstoffs mit Salpetersäure entsteht auch Diäthylalloxan, welches in der wässrigen Mutterlauge gelöst bleibt. Leitet man in diese bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden Schwefelwasserstoff ein, so fällt viel Schwefel aus, und die filtrirte Flüssigkeit scheidet bei mehrtägigem Stehen ausser Schwefel schöne, millimetergrosse, harte, glasglänzende Krystalle ab. Sie lassen sich mechanisch leicht vom Schwefel trennen und sind Tetraäthylalloxanthin. — Für die Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}N_4O_8$.

Procente: C 48.24, H 5.54, N 14.07.

Gef. » » 47.96, » 5.64, » 13.98.

Die Zusammensetzung entspricht mithin genau derjenigen des Tetramethylalloxanthins. — Die Substanz schmilzt nach vorheriger Röthung gegen 162° unter Zersetzung. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich; von heissem Wasser verlangt sie 30—40 Theile, wobei theilweise Zersetzung eintritt. Im Uebrigen ist sie dem Tetramethylalloxanthin (Amalinsäure) durchaus ähnlich. Die Ausbeute ist nur gering.

Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure wird die Verbindung in das entsprechende Alloxan zurückverwandelt, welches beim Verdunsten der Lösung krystallisirt. Für die Analyse reichte mein Material nicht aus.

1,3-Diäthyluramil, $CO[N(C_2H_5).CO]_2CH.NH_2$.

Diese Verbindung habe ich erhalten durch Reduction der Diäthylviolursäure mit Jodwasserstoff. Ich folgte dabei einer Beobach-

tung von Prof. E. Fischer bei analogen Substanzen, nach welcher diese Reduction bei niederer Temperatur und Gegenwart von Jodphosphonium oder gelbem Phosphor viel glatter erfolgt, als bei dem üblichen Verfahren in der Wärme. Auch ist es vortheilhaft, die Jodwasserstoffsäure nicht zu concentrirt anzuwenden. Die käufliche Säure vom specifischen Gewicht 1.96 wurde deshalb mit $^1/_5$ Gewichtstheil Wasser versetzt.

In 10 Theile dieser verdünnten, auf —20° abgekühlten Säure trägt man allmählich unter Umschütteln 1 Theil gepulverte Diäthylviolursäure ein, wobei alsbald Jod in Freiheit gesetzt wird und eine dunkle Masse entsteht. Man fügt dann zerriebenes Jodphosphonium hinzu, setzt das Schütteln fort und lässt die Flüssigkeit sich allmählich auf Zimmertemperatur erwärmen. Nach 1—2 Stunden, wenn die Farbe der Flüssigkeit hellbraun geworden, ist die Reaction beendet, und das jodwasserstoffsaure Diäthyluramil in sehr kleinen prismatischen Krystallen von bräunlicher Farbe abgeschieden. Dasselbe wird über Glaswolle abgesogen und mit wenig Jodwasserstoffsäure derselben Concentration gewaschen.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 95 pCt. der Theorie. Schon durch Wasser wird das Salz partiell in Säure und Base gespalten. Um diese Spaltung vollständig zu machen und die freie Base zu gewinnen, übergiesst man das gepulverte Salz mit Eiswasser und fügt etwas mehr, als die berechnete Menge Natriumacetat hinzu. Sie wird so als krystallinische, ebenfalls schwach braun gefärbte Masse gewonnen. Das Product ist für die weitere Verwandlung in Diäthylpseudoharnsäure rein genug.

In völlig farblosen, glänzenden Krystallschüppchen erhält man, allerdings mit grossem Verlust, das Diäthyluramil auf folgende Art: Man übergiesst das rohe Jodhydrat mit wenig Eiswasser, schüttelt und filtrirt, wobei ein erheblicher Theil der Base nebst den Verunreinigungen ungelöst bleibt. Aus dem Filtrat wird dann durch Natriumacetat die Base farblos gefällt.

Die Analysen haben keine scharfen Resultate ergeben, da das Product recht unbeständig ist:

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}N_3O_3$.

	Procente	C 48.24,	H 6.53,	N 21.11.
Gef.	»	» 46.30, 47.36,	» 6.57, 6.63,	» 20.86.

In Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol ist die Verbindung in der Kälte wenig löslich, und beim Erhitzen damit erleidet sie allemal eine partielle Zersetzung, wobei gefärbte Lösungen entstehen. Beim Erhitzen färbt sie sich roth und schmilzt gegen 200° unter totaler Zersetzung. Im Uebrigen zeigt sie die Reactionen der Uramile.

1.3-Diäthylpseudoharnsäure,
$CO[N(C_2H_5).CO]_2CH.NH.CO.NH_2$.

Zur Bereitung derselben werden 2 g Diäthyluramil mit 1.25 g ($1^1/_2$ Mol.) reinem Kaliumcyanat und 2.5 ccm Wasser 15 Minuten im Wasserbade erwärmt, wobei die Flüssigkeit zuerst eine tiefdunkle Färbung annimmt, welche zum Schluss in Hellroth umschlägt. Man fügt noch wenig Alkohol hinzu, um in der Hitze filtriren zu können. Aus dem Filtrat fällt bei Abkühlung das diäthylpseudoharnsaure Kali in seideglänzenden, verfilzten, schwach roth gefärbten Nädelchen aus. Das Salz ist in heissem Wasser ausserordentlich leicht löslich und verlangt davon bei Zimmertemperatur nur etwa 3 Theile zur Lösung. Auch von heissem Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten hübsch. Von Essigsäure wird es nicht zersetzt. Uebersättigt man aber die kalte wässrige Lösung mit Mineralsäuren, so fällt die freie 1.3-Diäthylpseudoharnsäure krystallinisch aus. Die Ausbeute betrug bei Verarbeitung der Mutterlauge ungefähr 65 pCt. des angewandten Uramils. Zur Reinigung wurde die Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt und für die Analyse bei 110° getrocknet, wobei aber die lufttrockene Substanz kaum an Gewicht verlor:

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_4O_4$.
Procente: C 44.63, H 5.79, N 23.14.
Gef. » » 44.51, » 5.91, » 22.90.

Die 1.3-Diäthylpseudoharnsäure schmilzt gegen 196° (corr.) unter Röthung und Zersetzung. Sie verlangt ungefähr 18 Theile kochenden Wassers zur Lösung und krystallisirt daraus in verschiedenen Formen aus: Bald erhält man kurze vierseitige Prismen, bald spiessförmige Nadeln, welche charakteristisch zu radialfaserigen Aggregaten vereinigt sind, oder manchmal auch mikroskopische Blättchen von rechteckigem, fast quadratischem Umriss. In heissem Alkohol ist sie noch löslicher, als in Wasser; sie verlangt davon etwa 13 Gewichtstheile. Auch von Aether wird sie in erheblicher Menge aufgenommen.

1.3-Diäthylharnsäure, $CO\begin{matrix}\diagup N(C_2H_5).CO \\ \qquad\qquad\quad C.NH \\ \diagdown N(C_2H_5).C.NH\end{matrix}\!\!>CO.$

Die Diäthylpseudoharnsäure wird nach dem Verfahren von E. Fischer mit 15 Theilen 25-procentiger Salzsäure in einem mit Luftkühler verbundenen Gefäss 4—5 Stunden auf 100° erhitzt. Zuerst entsteht eine klare Lösung; später fällt die gebildete 1.3-Diäthylharnsäure zum Theil krystallinisch aus. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Product aus etwa 50 Theilen siedenden Wassers umkrystallisirt. So erhält man die Diäthylharnsäure in farblosen Nadeln,

welche unter dem Mikroskop die Form anscheinend vierseitiger, gestreckter und am Ende etwas schräg begrenzter Prismen zeigen.

Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Wasser, welches bei 105° völlig entweicht.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O$.

Procente: H_2O 7.44.

Gef. » » 8.14, 7.98, 7.48.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. f. $C_9H_{12}NO_3$.

Procente:	C 48.21,	H 5.36,	N 25.00.
Gef. »	» 46.66, 47.69, 47.92,	» 5.50, 5.51, 5.53,	» 24.87.

Die 1.3-Diäthylharnsäure hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen über 300° allmählich. In heissem Alkohol ist sie fast ebenso leicht löslich wie in Wasser. Dagegen wird sie von Aether nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

---

327. A. Liebrecht: Ueber Jodderivate von Eiweisskörpern (Caseïn).

[Aus dem chem. Laboratorium des Physiologischen Instituts zu Breslau.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Im Anschluss an Versuche, die ich zusammen mit F. Röhmann über salzartige Verbindungen des Caseïns ausgeführt hatte, prüfte ich die Einwirkung von Jod auf Caseïn und andere Eiweisskörper.

Es ist bereits von Loew[1]) gezeigt worden, dass Albumin im Stande ist, sich leicht mit Cyan und ebenso mit Brom zu vereinigen. Auch das Jodbindungsvermögen albuminartiger Substanzen ist bekannt; so hat E. Jendrassik[2]) durch Titration ermittelt, dass Eieralbumin 1.32 pCt. seines Gewichtes an Jod chemisch zu binden vermag.

Jodverbindungen der verschiedensten Eiweisskörper und ihrer nächsten Spaltungsproducte, der Albumosen und Peptone, lassen sich mit bemerkenswerther Leichtigkeit nach folgendem Verfahren herstellen, das am Caseïn eingehender geprüft wurde.

Perjodcaseïn. Ein inniges Gemisch von 80 g Caseïn und 20 g Jod wird unter Umrühren bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Es entsteht ein gleichmässiges braunes Pulver, dass im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aether behandelt wird. Wendet man alkoholfreien Aether an, so wird nach einigen Stunden der Aether fast farblos

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 16, 63; 31, 138

[2]) Maly, Jahresbericht über die Fortschritte d. Thierchemie, 22, 9, 189

Das auf diese Weise aus Caseïn hergestellte, lufttrockene Product besitzt 17.8 pCt. Jod. Der Jodgehalt von Präparaten verschiedener Herstellung schwankt innerhalb geringer Grenzen und ist bei diesem Product — ebenso wie bei den weiter unten beschriebenen — durchaus constant. Das Perjodcaseïn bildet ein gelbes Pulver. Durch kaltes Wasser wird es kaum verändert. In verdünntem heissem Alkohol ist es löslich; beim Erkalten kommt es in braunen Flocken heraus. Man kann das Product auch herstellen durch Kochen von Caseïn, 70-procentigem Alkohol und Jod. Das Caseïn geht hierbei in Lösung, beim Erkalten scheidet sich das Perjodcaseïn aus. Das Perjodcaseïn hat den grössten Theil des Jods locker gebunden. Behandelt man das Product mit unterschwefligsaurem Alkali, so wird es entfärbt. Wäscht man nun vor der Saugpumpe mit Wasser aus und trocknet durch Alkohol und Aether, so erhält man ein jodhaltiges Caseïn mit festgebundenem Halogen.

Jodcaseïn, auf diese Weise hergestellt, bildet ein weisses Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es hat, ähnlich wie das Caseïn, den Charakter einer Säure, löst sich leicht in verdünnten Alkalien und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus. Das Jodcaseïn enthält Phosphor und Schwefel und ist vom Caseïn durch seine Unlöslichkeit in Natriumsulfit unterschieden. Der Jodgehalt des Productes beträgt im Mittel 5.7 pCt. Jod.

Caseojodin. Auf Veranlassung von F. Röhmann behandelte ich das Perjodcaseïn in ähnlicher Weise, wie dies E. Baumann behufs Darstellung des Jodothyrins mit der Schilddrüse that. Hierbei wurde ein jodhaltiger Eiweisskörper gewonnen, der wegen seiner Aehnlichkeit mit Baumann's Jodothyrin Interesse beansprucht. Zur Herstellung dieses »Caseojodins« erhitzt man 100 g Perjodcaseïn mit 2 L verdünnter Schwefelsäure (10-proc.) 2 Stunden auf dem Wasserbade. Hierbei wandelt sich das Perjodcaseïn in ein rothbraunes Pulver um, das abfiltrirt wird. Der abfiltrirte Niederschlag wird nun in verdünntem Alkali gelöst, nochmals mit Säure gefällt und nach dem Abfiltriren mit 70-procentigem Sprit ausgekocht. Beim Erkalten scheiden sich aus dem Alkohol weisse Flocken ab, die zur Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol (70-proc.) umgelöst werden. Nach dem Trocknen durch Alkohol, Aether u. s. w. erhält man das Caseojodin als weisses Pulver.

Das Jodgehalt des Präparates beträgt 8.7 pCt. Jod, als Mittel einer Reihe von Bestimmungen, die zwischen 8.5 und 9.3 pCt. liegen. Caseojodin löst sich in verdünntem heissem Alkohol und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. In verdünntem Alkali ist es leicht löslich und kommt unverändert durch Säuren wieder heraus. Caseojodin giebt die Biuretreaction. Das Jod ist ähnlich fest gebunden wie im Jodothyrin. Behandelt man — wie Baumann beim

Jodothyrin angiebt — ein wenig des Pulvers im trocknen Reagensglas mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, so entweichen Joddämpfe.

Professor Kocher, Bern, hatte die Güte mit dem Caseojodin Versuche bei Strumen anzustellen; er hatte sehr gute Resultate mit demselben, unter anderem in einem Fall, wo Jodothyrin ganz erfolglos geblieben war. Dagegen war es nach den auf Kocher's Klinik gemachten Versuchen von E. Wormser ebensowenig wie das Jodothyrin im Stande, bei thyreoidektomirten Hunden die acute Tetanie und den Tod zu verhüten [1]).

In ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, lassen sich bromhaltige Eiweisskörper herstellen. Diese jod- und brom-haltigen Eiweisskörper sollen weiter untersucht werden.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., haben in liebenswürdiger Weise das Material zu den medicinischen Versuchen hergestellt.

---

328. Franz Richarz: Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die elektrolytische Bildung der Ueberschwefelsäure.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Hr. W. Nernst erwähnt in seinem Vortrage »die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen« auf S. 1561 dieses Jahrgangs der »Berichte« die Bildung der Ueberschwefelsäure als ein typisches Beispiel für die Aneinanderlagerung zweier abgeschiedener Ionen, und nennt dabei die Namen zweier Autoren, welche die Bildung der Ueberschwefelsäure untersucht und erklärt haben. Ich erlaube mir auf meine älteren Arbeiten hinzuweisen, in welchen Beides bereits in aller Vollständigkeit geschehen war.

In meiner Inauguraldissertation (Berlin 1884; Wiedem. Ann. 24, 183 [1885]) habe ich gezeigt, bei welcher Versuchsanordnung und welchen Maassregeln man regelmässige Zahlen für die Bildung der Ueberschwefelsäure erhält, und wie diese von der Temperatur, der Dauer des Stromschlusses, der Stromdichtigkeit und der Concentration der Säure abhängt. Auch die gleichzeitige Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd habe ich in dieser Arbeit eingehend behandelt. In Bezug auf letzteres wies ich dann in einer weiteren Reihe von Versuchen (Wiedem. Ann. 31, 912 [1887]) nach, dass es gegenüber anderweitiger Behauptung in den von mir beobachteten Fällen unzweifelhaft an der Anode (nicht an der Kathode) entstanden war, und zwar durch einen secundären, rein chemischen Process aus der

---

[1]) Archiv f. d. ges. Physiologie, 1897, Bd. 67, S. 529, 531.

rimär gebildeten Ueberschwefelsäure. Die späteren Experimentaluntersuchungen, die elektrolytische Bildung der Ueberschwefelsäure betreffend, haben meine Resultate bestätigt und ihnen wenig Neues hinzugefügt.

Meine Anschauung über den Vorgang bei diesem Processe, von welcher ich mit Vergnügen sehe, dass auch Hr. Nernst sich ihr anschliesst, habe ich in diesen Berichten **21**, 1673 [1888] zuerst ausgesprochen[1]): Zwei Ionengruppen SO_4H vereinigen sich zu $S_2O_8H_2$. Ich habe damals darauf hingewiesen, in welchem Zusammenhange die Bildung der Ueberschwefelsäure mit der Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen stehen kann; ich gedenke diese Frage demnächst wieder aufzunehmen.

Ferner möchte ich zu den Beobachtungen von Hrn. Glaser, dass bei steigender elektromotorischer Kraft die Stromstärke bei Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure für 1.08 Volt plötzlich stark ansteigt, bemerken, dass dies schon von Helmholtz gefunden wurde (Wiedemann's Annalen **11**, 737—759 [1880]; Wissensch. Abh. **1**, 903, 918); in einer mit Hrn. Carl Lonnes ausgeführten Untersuchung (Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 145 [1896]) habe ich dies bestätigt und nachgewiesen, dass bei derselben elektromotorischen Kraft auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode durch Reduction gelösten neutralen Sauerstoffs beginnt, auf welchen Process nachweisbar bis zu $^8/_9$ der gesammten Strombildung entfallen kann.

Greifswald, Physik. Institut der Universität, 17. Juli 1897.

---

329. Otto Fischer und Eduard Hepp: Einwirkung von Chlorphosphor auf Rosindon und Aposafranon.

(Eingegangen am 21. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Löst man 1 Mol. Rosindon in der fünffachen Menge Phosphoroxychlorid und setzt 1 Mol. Phosphorpentachlorid zu, so tritt rasch Reaction ein. Man destillirte nach einiger Zeit das Oxychlorid fast vollständig ab und wusch den gelben Rückstand mit Aether. Man erhält so in quantitativer Ausbeute ein röthlich-gelbes krystallinisches Pulver, welches einige Male aus wenig Alkohol umkrystallisirt, schöne, röthlich-gelbe, metallisch glänzende Blättchen bildet. Die Verbindung ist ein Salz, welches sich leicht mit schön gelber Farbe in Wasser löst; auch in Alkohol ist dasselbe ziemlich leicht löslich, dagegen nicht in Aether oder Ligroïn. Aether scheidet dasselbe daher aus der alkoholischen Lösung ab. Die salzartige Natur verräth sich auch dadurch, dass durch Kochsalz die concentrirte wässrige Lösung aus-

[1]) Vgl. auch Richarz, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 18; 1889.

gesalzen wird. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach grünlich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorid schön kirschroth ohne Dichroïsmus, beim Verdünnen wieder gelb werdend.

Gegen Alkalien ist die Substanz sehr unbeständig; sie wird schon beim Stehenlassen mit verdünnter Natronlauge oder mit Sodalösung, ja sogar durch Erwärmen mit essigsaurem Natron wieder in Rosindon zurückgeführt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2Cl_2$

Procente: Cl 18.8.

Gef. » » 19.1 (bei 100^0 getrocknet).

Durch doppelten Austausch mit Bromkalium oder Jodkalium erhält man die entsprechenden Brom- und Jod-Verbindungen, von welchen letztere einen in Wasser ziemlich schwerlöslichen, grünlich-gelben Niederschlag bildet.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorids mit Kalisalpeterlösung, so scheidet sich das schwerlösliche Nitrat ab, welches aus heissem Wasser goldgelbe, derbe Krystalle bildet.

Goldsalz. Das Chlorid scheidet in heisser, verdünnter alkoholischer Lösung mit Goldchloridlösung prächtige, schwerlösliche, röthlich-gelbe, lange Nadeln ab:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2Cl_2 + AuCl_3$

Procente: Au 28.95.

Gef. » » 28.98 (bei 100^0 getrocknet).

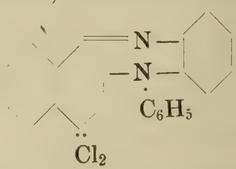
Das Platinsalz, ebenso wie das Goldsalz gewonnen, bildet schwerlösliche goldgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{14}N_2Cl_2)_2PtCl_4$

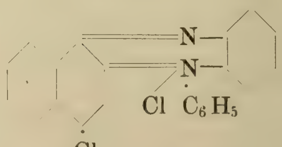
Procente: Pt 17.8.

Gef. » » 17.5.

Aus der Zusammensetzung der Salze und aus ihrem Verhalten geht die Thatsache hervor, dass das Product nicht der Körper



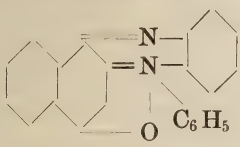
sein kann, sondern dass ein Chloratom am Stickstoff sich befinden muss. Die Substanz dürfte demgemäss als Chlornaphtophenazoniumchlorid



zu bezeichnen sein. Man hat es also hier mit einer ähnlichen Umwandlung zu thun, wie sie unserer Auffassung nach eintritt, wenn die

grünen Rosindulinsalze nach Kehrmann diazotirt werden. Durch letztere Operation entstehen bekanntlich Naphtophenazoniumkörper. Der Unterschied ist nur der, dass die Ueberführung des Rosindons in das gechlorte Naphtophenazoniumchlorid äusserst glatt verläuft.

Wir wollen nicht unterlassen zu bemerken, dass diese Umwandlung des Rosindons mehr zu Gunsten der Anhydridformel:



spricht, als für die Parachinonformel des Rosindons, obzwar immerhin das Phosphorchlorid auch umlagernd wirken könnte.

Die Salze des Chlornaphtophenazoniums sind, wie zu erwarten, äusserst reactionsfähig. Mit Ammoniak, Anilin, Toluidinen, Naphtylaminen etc. entstehen schon in der Kälte in wässriger oder alkoholischer Lösung die Rosinduline, die man nach diesem Verfahren mit der grössten Leichtigkeit gewinnen kann. Zum Belege dienen folgende Darstellungen des Phenylrosindulins, des Methylrosindulins und des Aethylrosindulins.

Lässt man das salzsaure Azoniumchlorid mit etwas überschüssigem Anilin in alkoholischer Lösung stehen, so wird die Masse bald schön rosindulinroth. Man erwärmte dann noch etwas, verjagte das überschüssige Anilin mit Wasserdampf und krystallisirte die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Phenylrosindulinbase aus heissem Alkohol. Es wurde so in quantitativer Ausbeute das bekannte Product (Schmp. 236°) in schönen, rothbraunen, grünschimmernden Tafeln oder Blättchen gewonnen.

Analyse:	Ber.	Procente:	N 10.63.
	Gef.	»	» 10.85.

Methylrosindulin. Uebergiesst man das feste Chlornaphtophenazoniumchlorid mit Methylaminlösung, so tritt heftige Reaction ein. Es ist daher besser das Chlorid in verdünntem Alkohol zu lösen und nun etwas überschüssige 33-procentige Methylaminlösung zuzusetzen und bei Darstellung etwas grösserer Mengen auch durch Abkühlen die Reaction zu mässigen. Der Process ist sehr rasch beendigt. Die Methylrosindulinbase scheidet sich eventuell nach Verdünnen mit Wasser in grünlich schimmernden Nadeln ab.

Sie löst sich nicht unbeträchtlich in reinem Wasser, während sie in ammoniakhaltigem oder Alkali enthaltendem Wasser schwer löslich ist. In Benzol oder Aether ist sie mit gelbrother Farbe leicht löslich, schwer in Ligroïn.

Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt sie in dicken, wohlausgebildeten, cantharidenglänzenden, derben Prismen. Beim Erhitzen wird die Base bei 175° tiefschwarzglänzend und schmilzt bei 180—181° zusammen.

Die rosagefärbten Lösungen der Salze in Alkohol fluoresciren stark feurig. In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure löst sich die Base schön grün.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{17}N_3$

Procente: C 82.38, H 5.1.

Gef. » » 82.6, » 5.4.

Sehr schön krystallisirt das Nitrat, welches durch Umsetzen des salzsauren Salzes mit Kaliumnitratlösung in prächtigen grünglänzenden Spiessen gewonnen wird.

Aethylrosindulin. Dasselbe wurde in gleicher Weise mittels Aethylaminlösung gewonnen, wie das Methylderivat. Es ist, wie zu erwarten, identisch mit dem von uns früher (Ann. d. Chem. 256, 237) beschriebenen Product aus Benzolazo-α-Aethylnaphtylamin. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in schönen grünschimmernden Nadeln vom Schmp. 184°.

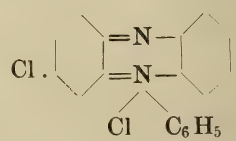
Analyse: Ber. für $C_{24}H_{19}N_3$.

Procente: N 12.0.

Gef. » » 11.9.

Aposafranon und Phosphorpentachlorid. Die Reaction verläuft hier ebenso wie beim Rosindon, doch bilden sich immer etwas harzige Nebenproducte.

Feingepulvertes Aposafranon wurde kalt in Phosphoroxychlorid gelöst, dann vorsichtig 1 Mol. Pentachlorid zugesetzt und etwa eine Stunde unter Schütteln sich selbst überlassen. Es wurde nun die grünlich-gelbe Lösung bei 40—50° durch einen Luftstrom vom Phosphoroxychlorid befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und von eventuell gebildetem Harz die gelbe Lösung filtrirt. Das Chlorphenylphenazoniumchlorid



ist sehr leichtlöslich in Wasser und daraus durch starkes Concentriren und Versetzen mit Kochsalzlösung krystallinisch zu erhalten. Aus Alkoholäther wurden schöne, bläulich-schimmernde, derbe, braungelbe Kryställchen gewonnen. Das Jodid, durch Umsetzen mit Jodkaliumlösung dargestellt, ist ein schwerlöslicher grünlich-gelber Körper.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2Cl_2$.

Procente: Cl 21.7.

Gef. » » 21.8.

Phenylaposafranin ($C_{24}H_{17}N_3$). Dieses dem Phenylrosindulin entsprechende Safraninderivat entsteht mit der grössten Leichtigkeit, wenn man die Lösung des Chlorids oder Jodids in Wasser oder Alkohol mit Anilin versetzt. Zur Darstellung wurde so verfahren, dass man das Chlorphenylphenazoniumchlorid in verdünntem Alkohol löste, etwas mehr, als 1 Mol. Anilin zugab und nun die sofort prächtig violett werdende Lösung noch etwas erwärmte. Das Phenylaposafranin krystallisirte auf Zusatz von Ammoniak in schönen tiefdunkeln Prismen aus, die schwachen Bronceschimmer besitzen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz die Substanz bei 201°. Die Lösungen der Base sowohl wie ihrer Salze sind schön blauviolett, an Mauveïnlösung erinnernd. In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure mit grasgrüner Farbe löslich. Die Base ist in Wasser nur spurenweise löslich. Das salzsaure, schwefelsaure und essigsaure Salz sind in Wasser leicht löslich; Salpeterlösung fällt daraus das Nitrat in kupferbronceglänzenden, langen, feinen Nadeln, die häufig gekrümmt sind.

Analyse der bei 100° getrockneten Base, ber. für $C_{24}H_{17}N_3$:

Procente: N 12.1.

Gef. » » 12.01.

Die Einwirkung der Phosphorchloride auf Indone und Oxindone wird fortgesetzt.

Erlangen und Höchst a. M.

---

330. William Küster: Ueber ein Spaltungsproduct des Gallenfarbstoffs, die Biliverdinsäure.

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Es wird als nahezu sichergestellt angenommen, dass die Gallenfarbstoffe aus dem Hämoglobin und speciell aus dem eisenhaltigen Bestandtheile desselben, dem Hämatin, entstehen, da sich u. a. die ersteren nur bei Thieren vorfinden, welche rothes Blut besitzen [1]). Die Umbildung soll entweder in der Leber oder, bei Injectionen resp. beim Austritt von Blut aus den Hautgefässen, an den betroffenen Stellen selbst vor sich gehen.

Ein strenger Beweis für diese Auffassung fehlt indessen, insofern der chemische Zusammenhang der beiden Farbstoffe noch nicht aufgeklärt ist. Nun konnte es aber gerade im gegebenen Falle möglich sein, die chemischen Beziehungen experimentell klar zu legen, denn

[1]) c. f. die Literatur z. B. in R. Neumeister's Lehrbuch der physiol. Chemie, 1. Aufl., 1. Bd., S. 171.

hier scheint einmal die lebende Zelle keine so eingreifende Wirkung auf das Molekül auszuüben, wie z. B. bei der Ueberführung von Traubenzucker in Alkohol und Kohlensäure oder wie bei der Umwandlung der Kohlenhydrate in Fette. Bekanntlich existiren verschiedene Thatsachen, aus denen geschlossen werden kann, dass Blut- und Gallen-Farbstoff chemisch verwandte Körper sind. Namentlich hat Nencki gezeigt, dass das Hämatoporphyrin, welches durch Einwirkung von Bromwasserstoff und Eisessig aus dem Hämatin hervorgeht, isomer mit dem Bilirubin ist: beiden Körpern schreibt man die empirische Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_3$ zu. Ferner giebt es bei der Einwirkung von Salpetersäure gewisse Farbenveränderungen, welche an die Gmelin'sche Gallenfarbstoffreaction erinnern, und bei der Reduction liefert es einen Körper, welcher einem Reductionsproduct des Bilirubins ähnelt [1]). Diese Farbstoffe sind also zweifellos chemisch verwandte Körper und müssen sich aus ähnlichen Atomcomplexen aufbauen.

Nachdem ich nun als einen wesentlichen Bestandtheil des Hämatins aus Rinderblut und des daraus zu gewinnenden Hämatoporphyrins die sogenannte »zweibasische Hämatinsäure« $C_8H_{10}O_5$ nachgewiesen hatte [2]), welche, wie ich inzwischen gefunden habe, ausserordentlich leicht, namentlich in alkalischer Lösung in die dreibasische Hämatinsäure $C_8H_{10}O_6$, resp. deren Lacton $C_8H_8O_5$ übergeht, war die Möglichkeit, den chemischen Zusammenhang zwischen Blut- und Gallen-Farbstoff des weiteren zu begründen, erheblich näher gerückt. Besitzen wirklich Hämatin und Hämatoporphyrin einerseits und der Gallenfarbstoff andrerseits eine ähnliche Constitution, so sollten unter denselben Bedingungen bei der Oxydation auch dieselben Spaltungsproducte oder wenigstens einander verwandte Körper aus beiden entstehen.

Um diesen Nachweis zu erbringen, bedurfte ich grösserer Mengen von Gallenfarbstoff, der nach den Angaben Maly's [3]) aus farbstoffhaltigen Gallensteinen von Rindern oder Schafen am besten dargestellt werden kann, ein Material, das aber nicht leicht in beträchtlicher Quantität zu beschaffen ist. Ich verdanke indessen dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Herren Directoren und Thierärzte zahlreicher Schlachthäuser Deutschlands [4]), an die ich mich gewendet hatte, und

[1]) Arch. f. exp. Pathol. Pharmakol. **24**, 441 sagt Nencki: so viel ist sicher, ein mit dem Gallenfarbstoffurobilin identisches Product entsteht hierbei nicht.

[2]) Diese Berichte **29**, 821; **30**, 105.

[3]) Ann. d. Chem. **175**, 76.

[4]) Die meisten Zusendungen von Gallensteinen habe ich aus den westlichen Theilen Deutschlands, namentlich der Rheingegend erhalten; hier in Tübingen kommen dieselben allerdings sehr selten vor, wir haben in zwei Jahren die Gallen fast sämmtlicher Schlachtthiere untersucht und nur in zwei Fällen kleine Farbstoffsteine gefunden.

ganz besonders der Güte der Herren Professoren Dr. Kitt und Lüpke in München und Stuttgart, welche mir aus ihren Sammlungen werthvolle Präparate überliessen, so viel Material, dass ich daraus 36 g Gallenfarbstoff nach der Methode Maly's gewinnen konnte. Da Bilirubin in Eisessig unlöslich ist, die mit Oxydation verbundene Spaltung aber in einer Lösung dieses Mittels vorgenommen werden sollte, wurde der Farbstoff zur Ueberführung in Biliverdin in Alkali gelöst und die alkalische Lösung zur Selbstoxydation einige Tage an der Luft stehen gelassen, worauf alsdann durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und rein ausgewaschen wurde.

Auf diese Weise wurde allerdings kein einheitlicher Körper gewonnen, das Präparat zeigte vielmehr einen Procentgehalt an Kohlenstoff, der zwischen demjenigen des Bilirubins und dem des Biliverdins lag[1]). Ich habe aber auf die Reindarstellung verzichtet, um nicht Verluste an kostbarem Material zu erleiden, da es mir zunächst nur auf die durch Oxydation zu gewinnenden Spaltungsproducte ankam. Um solche zu erhalten, wurde das Material in Portionen von 2 g in Eisessig gelöst und nun ganz allmählich eine wässrige Lösung von 3.6 g dichromsaurem Natrium[2]) eingetragen, eine Menge, welche auf $C_{16}H_{18}N_2O_4$ berechnet, 6 Atomen Sauerstoff entspricht. Die Oxydation trat bei Zimmertemperatur sofort ein, wie das Umschlagen der Farbe von einem prachtvollen Gelbgrün in Blaugrün zeigte, welche Färbung schliesslich durch Blauviolett in Violett überging. Doch wurden bei 20° nur drei Atome Sauerstoff glatt aufgenommen, der Rest desselben trat erst bei längerem Erhitzen auf stark siedendem Wasserbade ein. Die Farbe der Lösung war alsdann wieder grün geworden. Hier zeigte sich also ein Unterschied gegen das Hämatoporphyrin, welches sich bedeutend leichter oxydiren liess.

Auch bei der weiteren Verarbeitung wurde das gleiche Verfahren wie bei der Darstellung der Hämatinsäuren genau eingehalten, d. h. der Eisessig wurde, soweit es ging, abdestillirt, der Rest durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter Erneuerung des Wassers verjagt, schliesslich die berechnete Menge 20-procentiger Schwefelsäure zugefügt, um auch die gebundene Essigsäure zu entfernen, und erhitzt, bis der Geruch nach Essig verschwunden war. Hierbei hatte sich ein geringer Niederschlag ausgeschieden, von dem abfiltrirt wurde. Darauf wurde das Filtrat ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein Syrup, der nach 3 Wochen (während welcher Zeit die Arbeit unterbrochen werden musste) mit vielen Krystallen durchsetzt erschien.

---

[1]) Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_3$ Procente C 67.13, H 6.29.
Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_4$ » » 63.58, » 5.96.
Gef. » » 65.02, » 7.34.

[2]) Dasselbe enthielt 94 pCt. $Na_2Cr_2O_7$.

Die Ausbeute an diesen ätherlöslichen Producten betrug etwa 20 pCt. der verwendeten Farbstoffmenge, im Ganzen wurden davon 7 g erhalten.

Zur weiteren Reinigung wurde diese halbkrystallisirte Masse mit erwärmtem Aether behandelt, wobei ein kleiner Theil unlöslich zurückbleibt, der ätherischen Lösung mit Soda der saure Antheil entzogen, die Lösung der Natriumsalze mit Schwefelsäure wieder angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb ein Syrup, der schon nach einem Tage zu einer gelben Krystallmasse erstarrt war. Dies wog noch 6 g, hatte aber kein einheitliches Aussehen. In der That konnte durch warmes Wasser eine weitere Trennung erreicht werden, indem dies eine klebrige Masse zurückliess, welche in Benzol-Alkohol löslich ist, bis jetzt aber nicht krystallisirt erhalten und nicht näher untersucht wurde.

Die wässrige Lösung im Vacuum eingedunstet giebt ca. 4 g Krystalle in Gestalt von zu Büscheln vereinigten Nadeln, die aber noch gelb gefärbt sind. Da Kochen mit Thierkohle keine Entfärbung brachte, wurde in Chloroform aufgenommen, die aus diesem Lösungsmittel erhaltenen, immer noch gefärbten Krystalle zwischen Fliesspapier abgepresst und zum Schluss aus Essigester umkrystallisirt. Dieser löst die Säure heiss mit grösster Leichtigkeit, beim Einstellen in Eiswasser erstarrt dann die ganze Masse. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Essigester nach und erhält so das Oxydationsproduct des Gallenfarbstoffs in Form schwach gelblich gefärbter Nadeln, welche den Schmelzpunkt 100—101° zeigen. Die Analyse führte zur Formel: C_8H_9NO[illegible]

Analyse: Ber. Procente: C 52.45, H 4.92, N 7.65.
Gef. » » 52.12, » 5.52, » 7.81.

Nach der Titration mit $^1/_5$ n-Ammoniak zu urtheilen, verhält sich die Substanz, deren wässrige Lösung übrigens stark sauer reagirt, in der Kälte wie eine einbasische Säure. Es erforderten 0.083 g zur Neutralisation 1.72 ccm, berechnet 1.8 ccm.

Das Silbersalz der Säure, dargestellt durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit einer weingeistigen Silbernitratlösung, enthält aber zwei Atome Metall.

Analyse: Ber. für $C_8H_7Ag_2O_4N$.
Procente: Ag 54.33.
Gef. » » 53.96.

Es ist sehr leicht in heissem Wasser, sowie in verdünnten Säuren löslich und bräunt sich an der Luft nur langsam.

Zu weiteren Versuchen reichte das krystallinische Material nicht mehr aus, auch konnte ich aus den Abfällen ein reines Product bisher noch nicht wiedergewinnen. Die erhaltenen Resultate gestatten aber bereits folgende Schlüsse. Aus den isomeren Körpern Hämatoporphyrin und Bilirubin entstehen durch Oxydation unter denselben Bedingungen

nicht die gleichen Producte [1]), aber doch solche, welche ganz entschieden als verwandt angesprochen werden können. Dies beweist vor allem das gleiche Verhalten gegen Kaliumpermanganat; auch die neue Säure, welche ich einstweilen Biliverdinsäure nennen möchte, gehört zu den ungesättigten Verbindungen, denn eine kalte Lösung in Soda entfärbt Kaliumpermanganat sofort ganz energisch.

Ein wesentlicher Unterschied gegen die Hämatinsäuren besteht freilich darin, dass die Biliverdinsäure sich wider Erwarten als stickstoffhaltig erwies. Dieser Umstand dürfte auch von physiologischem Interesse sein, da er vielleicht einen Anhaltspunkt für die Art der Umwandlung giebt, welche das Hämatin beim Uebergang in den Gallenfarbstoff erleidet. In welcher Form der Stickstoff in der Biliverdinsäure enthalten ist, habe ich noch nicht ermitteln können. Mit Natronlauge gekocht, wird kein Ammoniak entwickelt, ein Säureamid dürfte also wohl kaum vorliegen. Ebensowenig kann an eine basische Natur des Körpers gedacht werden, da eine Salzbildung bisher nicht beobachtet werden konnte. Der Stickstoff ist also entweder Bestandtheil eines Ringsystems oder er ist — und diese Annahme hat für mich die grösste Wahrscheinlichkeit — in Form einer schwer verseifbaren Cyangruppe im Molekül der Biliverdinsäure enthalten [2]). In diesem Falle wäre auch ein directer Zusammenhang mit der Hämatinsäure möglich, wie sich das schon aus den empirischen Formeln $C_8H_8O_5$ und $C_8H_9NO_4$ ergiebt. Die letztere weist endlich eine sehr einfache Beziehung zum Biliverdin auf und, wenn die erhaltene Säure das einzige Product der Oxydation wäre, würde sich ihr Entstehen durch die Gleichung wiedergeben lassen:

$$C_{16}H_{18}N_2O_4 + 4\,O = 2\,C_8H_9NO_4.$$

Dies müssen weitere Versuche lehren, die ich mir vorbehalte. Allen Herren aber, welche mich durch Uebersendung von Gallensteinen so wesentlich unterstützt haben, gestatte ich mir auch an dieser Stelle herzlichsten Dank auszusprechen.

Tübingen, am 16. Juli 1897. Physiol.-chem. Institut.

---

[1]) Oxalsäure entsteht bei Verwendung von Chromsäure weder bei der Oxydation von Hämatin noch bei der von Biliverdin.

[2]) Auch das Hämatin dürfte, entgegen der bisherigen Annahme, weder einen Pyrrol- noch einen Pyridin-Ring enthalten, wenigstens konnte unter seinen Spaltungsproducten bisher kein solcher Körper aufgefunden werden; dagegen enthalten die von den Hämatinsäuren befreiten Flüssigkeiten reichliche Mengen von Ammoniumsalzen.

331. Emerich Szarvasy: Ueber methylkohlensaures und methylschwefligsaures Magnesium[1]).

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 7. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Gelegentlich der Untersuchung des Magnesiummethylates[2]) versuchte ich unter Anderem auch durch die methylalkoholische Lösung dieser Verbindung Kohlensäure hindurchzuleiten. Die Lösung blieb vollkommen klar und erhitzte sich stark, welcher Umstand als Zeichen einer Reaction angesehen werden konnte. Doch wirkt die Kohlensäure nicht nur auf gelöstes Methylat ein; suspendirt man nämlich diesen Körper in Methylalkohol, so geht er, wofern eine nicht zu grosse Menge gebraucht wurde, beim Einleiten des Gases in Lösung. Nachdem der Methylalkohol in vacuo abdestillirt war, hinterblieb ein weisses amorphes Pulver, das im luftleeren Raume bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt wurde. Aus den analytischen Daten folgt die empirische Formel: $MgC_4H_6O_6$.

Analyse: Ber. Procente:	MgO 23.13,	C 27.57,	H 3.45,	O (Diff.)	45.85.
Gef. »	» 23.96,	» 27.11,	» 3.31,	» »	45.62.

Ueber die Constitution dieser Verbindung geben einige Reactionen Aufschluss. Säuren zersetzen sie unter starkem Aufbrausen in Kohlensäure, das entsprechende Magnesiumsalz und Methylalkohol; hieraus folgt, dass die Verbindung Kohlensäurereste und Methoxyl-Gruppen enthält. Die Kohlensäure wurde nun quantitativ bestimmt: Gef. Procente: CO_2 49.88. Hieraus ergiebt sich folgende Constitutionsformel: $Mg(CO_2)_2(OCH_3)_2$.

Giebt man zur methylalkolischen Lösung dieser Verbindung ein paar Tropfen Wasser, so scheidet sich ein weisser gallertartiger Niederschlag ab, welcher im Ueberschuss von Wasser löslich ist; die klare Wasserlösung, zum Sieden erhitzt, scheidet einen pulverigen weissen Niederschlag ab, welcher als Magnesiumcarbonat erkannt wurde. In der Lösung war Methylalkohol nachweisbar.

Aus diesen Reactionen ist die Constitution der Verbindung leicht ersichtlich, denn eine wasserlösliche Magnesiumverbindung, welche beim Erhitzen Magnesiumcarbonat ausscheidet, kann nur Magnesiumhydrocarbonat sein. Bei dem Magnesiummethylat haben wir gesehen,

---

[1]) Vorgelegt der Kgl. ungar. Akademie d. Wissenschaften in der Sitzung vom 21. Juni 1897.

[2]) Diese Berichte 30, 806. Durch eine Privatmittheilung des Hrn. Dr. H. Wolff habe ich erfahren, dass das Magnesiummethylat auch beim Eintragen einer, ihm patentirten, Mg-Zn-Hg-Legirung in Methylalkohol entsteht.

dass die Methoxyl-Gruppen bei Einwirkung von Wasser gegen Hydroxyl-Gruppen ausgetauscht werden; die Structurformel der Verbindung kann daher folgendermaassen versinnlicht werden:

$$CH_3 . O . CO . O . Mg . O . CO . O . CH_3;$$

das ist die Formel eines Magnesiumhydrocarbonats, in welches an Stelle von Hydroxylen Methoxylgruppen eingetreten sind. Die Verbindung kann aber auch als normales Salz der Methylkohlensäure aufgefasst werden, und daraus folgt die Benennung: methylkohlensaures Magnesium.

Die Reaction zwischen Magnesiummethylat und Kohlensäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$Mg(OCH_3)_2 + 2\,CO_2 = Mg(O . CO . O . CH_3)_2.$$

Analog ist die Bildung von Magnesiumhydrocarbonat beim Durchleiten von Kohlensäure durch Wasser, in welchem Magnesiumhydroxyd suspendirt ist. Letztere Verbindung ist aber nur in wässriger Lösung bekannt; das Salz selbst kann nicht dargestellt werden, da es sich beim Eindampfen unter Kohlensäureverlust zersetzt. Dass das analog zusammengesetzte methylkohlensaure Magnesium darstellbar ist, schreibe ich dem Umstande zu, dass in einer methylalkoholischen Lösung die Ionisation eine geringere ist, als in Wasserlösung. Diese Voraussetzung wird auch dadurch bestätigt, dass diese Verbindung in methylalkoholischer Lösung auch durch anhaltendes Kochen nicht zersetzt wird, während sich aus der wässrigen Lösung des Magnesiumhydrocarbonats schon bei ca. 50° $MgCO_3 + 3\,H_2O$ ausscheidet.

Der Kohlensäure ähnlich verhält sich auch Schwefeldioxyd dem Magnesiummethylat gegenüber. Leitet man durch die methylalkoholische Lösung dieser Verbindung Schwefeldioxyd, so erhitzt sich die Lösung bis zum Sieden, und die Reaction muss durch Kühlen gemässigt werden. Um eine vollkommene Umwandlung zu erzielen, muss das Gas bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet werden. Nachdem die Lösung von den Verunreinigungen durch Filtration befreit ist, wird der Methylalkohol, womöglich bei niedriger Temperatur im luftverdünnten Raume, abdestillirt und das resultirende weisse Pulver in vacuo über Paraffin von anhaftendem Methylalkohol befreit.

In Berührung mit Säuren lässt dieser Körper unter starkem Aufbrausen Schwefeldioxyd frei werden, wobei gleichzeitig das entsprechende Magnesiumsalz entsteht und in der Lösung Methylalkohol nachweisbar wird. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, und die Lösung zeigt sämmtliche Reactionen eines in Wasser löslichen Sulfits. Dieses Verhalten wurde zur quantitativen Bestimmung des Schwefligsäurerestes benutzt, indem die Schwefligesäure jodometrisch bestimmt wurde.

Die Elementaranalyse wurde in einem mit Bleichromat beschickten Rohre ausgeführt.

Aus der Analyse ergiebt sich die empirische Formel: $MgS_2C_2H_6O_6$.

Analyse: Ber. Procente: Mg 18.81, SO_2 59.72, C 11.21, H 2.80, O (Diff.) 7.46.
Gef. » 19.08, » 59.01 » 10.89, » 2.63, » » 8.39.

Ueber die Constitution dieser Verbindung geben ihre weiter oben beschriebenen Reactionen Aufschluss; ihr Verhalten Säuren und Wasser gegenüber zeigt, dass wir es mit einem Sulfit zu thun haben und zwar mit einem Bisulfit, wie dies aus den Analysen folgt. Das Auftreten von Methylalkohol bei der Zersetzung der Verbindung mit Wasser oder Säuren beweist das Vorhandensein von Oxymethyl in der Molekel.

Die wahrscheinlichste Structurformel ist somit:

$$CH_3O.SO.O.Mg.O.SO.O.CH_3.$$

Diese Verbindung ist der vorher beschriebenen analog zusammengesetzt; statt Kohlensäure ist Schwefligsäure in die Molekel getreten, daher man sie methylschwefligsaures Magnesium nennen kann.

Diese Verbindung ist in Methylalkohol sehr leicht löslich; 100 g heisser Alkohol lösen 60 g; beim Abkühlen wird die Lösung syrupartig und erstarrt zu einer durchsichtigen Gallerte; auch in Benzol und Chloroform ist die Verbindung löslich; Aceton scheidet sie aus diesen Lösungen in Flocken aus.

Die Reactionen werden durch folgende Gleichungen versinnlicht:

Die Bildung: $Mg(OCH_3)_2 + 2\,SO_2 = CH_3.O.SO.O.Mg.O.SO.O.CH_3$,

Einw. v. Säuren: $Mg(SO_2)_2(OCH_3)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2\,SO_2 + 2\,CH_3OH$,

Einw. v. Wasser: $Mg(SO_2)_2(OCH_3)_2 + 2\,H_2O = MgH_2(SO_3)_2 + 2\,CH_3OH$.

Diese Verbindung kann man auch darstellen, indem man Schwefeldioxyd in eine methylalkoholische Lösung von methylkohlensaurem Magnesium leitet, wobei die Kohlensäure durch die schweflige Säure verdrängt wird:

$$Mg(O.CO.OCH_3)_2 + 2\,SO_2 = Mg(O.SO.OCH_3)_2 + 2\,CO_2.$$

Auch diese Reaction spricht für die analoge Constitution der beiden Verbindungen.

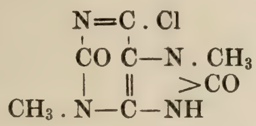
Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen bin ich gegenwärtig beschäftigt.

332. Emil Fischer: Synthese des Theobromins.

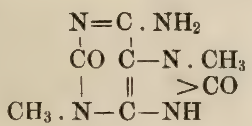
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

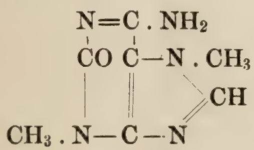
Nachdem die dem Theobromin entsprechende 3.7-Dimethylharnsäure synthetisch erhalten war[1]), gewann der Versuch, sie in das Theobromin zurück zu verwandeln und so dessen Synthese zu verwirklichen, ein erhöhtes Interesse. In der That ist es mir auf dem schon früher eingeschlagenen Wege gelungen, dieses Ziel zu erreichen. Bei der Behandlung der 3.7-Dimethylharnsäure mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid entsteht das bereits von mir beschriebene Dimethyldioxychlorpurin[2]), welchem ich jetzt entsprechend der veränderten Formulirung des Theobromins folgende Structurformel gebe



Durch Erhitzen mit Ammoniak wird dieser Körper in die entsprechende Aminoverbindung



verwandelt. Bei abermaliger Behandlung mit Phosphoroxychlorid wird dann das in Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom gegen Chlor ausgetauscht, und es entsteht das 3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin, welches durch Reduction in das 3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin



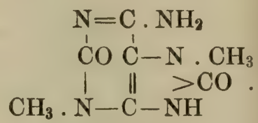
übergeht. Diese Base verliert endlich bei der Behandlung mit salpetriger Säure die Aminogruppe und es entsteht das Theobromin.

Durch diese Versuche ist aber nicht allein die erste Synthese des Theobromins möglich geworden, sondern auch das entscheidende thatsächliche Material für die Feststellung seiner Structur gewonnen. Denn die eben erwähnten beiden Aminokörper geben bei der Oxy-

[1]) Diese Berichte 30, 564. [2]) Diese Berichte 28, 2486.

dation mit Chlor kein Methylguanidin und unterscheiden sich dadurch scharf von isomeren Verbindungen, welche dem Paraxanthin entsprechen und welche, wie ich später zeigen werde, mit grösster Leichtigkeit unter denselben Bedingungen Guanidin, bezw. Methylguanidin liefern. Diese Beobachtung hat mich zuerst veranlasst, die frühere Annahme bezüglich der Stellung der beiden Methyle im Theobromin aufzugeben und ich kann hier gleich hinzufügen, dass die neue Theobrominformel mit zahlreichen anderen Erfahrungen, welche ich seitdem bei der Synthese des Xanthins, Adenins und Guanins gesammelt habe, in bestem Einklang steht.

3.7-Dimethyl-6-amino-2.8-dioxypurin,



Man kann für den Versuch das rohe Dimethyldioxychlorpurin, welches aus der Lösung der 3.7-Dimethylharnsäure in Phosphorchlorid beim Erkalten ausgeschieden ist, direct nach dem Waschen mit Aether und Trocknen bei 100° verwenden.

7 Theile des Präparates werden mit 50 Theilen wässrigem Ammoniak, welches bei 0° gesättigt ist, im geschlossenen Gefäss 3 Stunden auf 130° im Luftbad erhitzt. Die in der Wärme klare Lösung scheidet beim Erkalten eine grosse Menge von Krystallen ab, welche wahrscheinlich das Ammoniaksalz des Aminokörpers sind. Ohne dasselbe zu isoliren, wird die ganze Masse zur Verjagung des freien Ammoniaks eingedampft. Beim Auslaugen des Rückstandes mit kaltem Wasser bleibt die neue Base als grau-grünlich gefärbte Masse zurück. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. des angewandten Chlorkörpers. Zur Reinigung wird dieselbe in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, mit wenig Thierkohle gekocht und in der Wärme durch Natriumacetat gefällt. Sie scheidet sich dabei als krystallinisches, fast farbloses Pulver ab und in der Mutterlauge bleiben nur so geringe Mengen zurück, dass ihre Verarbeitung sich nicht lohnt.

Das so gewonnene Präparat enthält noch eine sehr kleine Menge von Chlor und für die Analyse musste es deshalb in der vierfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Jodphosphonium heiss gelöst werden. Dadurch werden die beigemengten Chlorkörper reducirt und in leichter lösliche Producte verwandelt[1]). Nach dem Verdampfen des überschüssigen Jodwasserstoffs wurde end-

[1]) Dieses Verfahren habe ich öfters mit bestem Erfolge zur Reinigung von Purinkörpern, welchen kleine Mengen von Halogen- oder Nitro-Verbindungen anhafteten, benutzt. Durch dasselbe gelingt es z. B. am schnellsten, das Xanthin, welches aus Guanin durch salpetrige Säure dargestellt und ziemlich stark gelb ist, farblos zu gewinnen.

lich das Jodhydrat in heissem Wasser gelöst und durch Natriumacetat zerlegt. Nachdem endlich die Base von Neuem in verdünnter Salzsäure gelöst, mit essigsaurem Natrium abgeschieden, mit heissem Wasser gewaschen und bei 115° getrocknet war, gab sie folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_5O_2$.

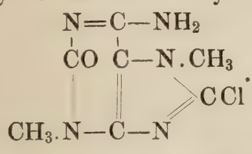
Procente: C 43.07, H 4.61, N 35.89.

Gef. » » 42.62, » 4.80, » 35.81.

Die Base zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen unter Abscheidung von Kohle. Sie ist selbst in heissem Wasser nahezu unlöslich, auch in siedendem Alkohol löst sie sich sehr wenig und fällt aus der stark concentrirten Flüssigkeit als farbloses, aber nicht deutlich krystallisirtes Pulver aus. Etwas leichter wird sie von heissem Eisessig aufgenommen. Ganz unlöslich ist sie in Chloroform. Mit Mineralsäuren bildet sie beständige Salze. Das Hydrochlorat scheidet sich aus der Lösung der Base in heisser verdünnter Salzsäure beim Erkalten als farbloses krystallinisches Pulver aus. Schöner und schwerer löslich ist das Aurochlorat. Dasselbe krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure entweder in feinen gelben Nadeln, oder bei langsamer Abscheidung in ziemlich dicken rothen Tafeln.

Am schönsten ist das Sulfat. Es scheidet sich aus der concentrirten Lösung der Base in heisser verdünnter Schwefelsäure allmählich in prächtig ausgebildeten farblosen und durchsichtigen Krystallen ab. Es ist sehr viel leichter löslich, als das Hydrochlorat. Von warmer verdünnter Salpetersäure wird die Base unter starker Gasentwickelung rasch zerstört. In verdünnter Natronlauge löst sie sich sehr leicht. Ist die Flüssigkeit nicht zu verdünnt, so scheidet sich auf Zusatz von starker Natronlauge allmählich das Natriumsalz in der Kälte entweder in feinen, häufig sternförmig verwachsenen Nädelchen, oder in sehr biegsamen, äusserst feinen, fadenförmigen Gebilden ab. Auch in wässrigem Ammoniak löst sich das Dimethylaminodioxypurin besonders in der Wärme leicht auf, wird aber beim Wegkochen des Ammoniaks wieder gefällt.

3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin,



Für die Bereitung dieses Körpers ist das Dimethylaminodioxypurin verwendbar, nachdem das Rohproduct einmal in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Natriumacetat gefällt ist, da die geringe Menge der dem Präparate anhaftenden Chlorverbindung die Operation nicht stört. Die bei 120° getrocknete und fein gepulverte Substanz wird mit der

10-fachen Menge Phosphoroxychlorid im Rohr 4 Stunden im Oelbad unter häufigem Umschütteln auf 170° erhitzt, wobei schliesslich eine klare braune Lösung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der neuen Chlorbase als Hydrochlorat krystallinisch ab. Seine Menge beträgt ungefähr 20 pCt. der angewandten chlorfreien Base. Um den Rest derselben aus der Mutterlauge zu gewinnen, wird diese im Vacuum aus dem Wasserbade verdampft, bis das Phosphoroxychlorid verjagt ist, wobei eine zähe dunkle Masse zurückbleibt. Uebergiesst man sie mit kaltem Wasser, so erwärmt sie sich bald, weshalb es nützlich ist, mässig zu kühlen. Schliesslich entsteht eine dunkelbraune, stark saure Flüssigkeit. Wird dieselbe mit soviel starker Natronlauge versetzt, dass der grösste Theil der Säure abgestumpft ist, so scheidet sich das Hydrochlorat der neuen Base als gelbe krystallinische Masse ab. Man lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit wenig kaltem Wasser. Die Mutterlauge wird soweit verdampft, dass das Kochsalz noch eben in Lösung bleibt und giebt dann beim Erkalten eine dritte, aber kleinere Krystallisation des Hydrochlorats. Das rohe, gelb gefärbte Salz löst man in ungefähr 20 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure, kocht mit etwas Thierkohle und versetzt das Filtrat mit einem Ueberschuss von Ammoniak. Alsbald beginnt die Krystallisation des Dimethylaminooxychlorpurins, welches nach dem völligen Erkalten filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die gesammte Ausbeute betrug 70 pCt. des angewandten Dimethylaminodioxypurins. Um die schwach gelb gefärbte Base vollends zu reinigen, wird sie in ungefähr 90 Theilen kochendem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat scheidet sie sich dann zum grössern Theil in schönen langen Nadeln ab.

Die krystallisirte Base enthält, wenn sie 12 Stunden bei Sommertemperatur an der Luft gelegen hat, 3 Mol. Krystallwasser, welches vollständig bei 105° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_5OCl + 3H_2O$.

Procente: H_2O 20.19.

Gef. » » 20.03, 19.66.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_5OCl$.

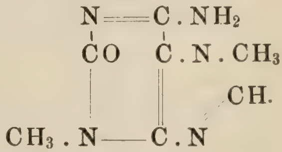
Procente: C 39.34, H 3.75, N 32.79, Cl 16.62.

Gef. » » 39.28, » 3.69, » 32.66, » 16.92.

Die trockne Base zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslich, ebensowenig wird sie von kalten Alkalien und Ammoniak aufgenommen. Aus heissem Wasser lässt sie sich, wie zuvor erwähnt, leicht umkrystallisiren. In siedendem Alkohol ist sie ebenfalls in merklicher Quantität löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen verfilzten Nadeln. Von Chloroform wird sie sehr schwer gelöst.

Das Hydrochlorat ist in heissem Wasser recht leicht, in kaltem dagegen schwer löslich. Noch schwerer löst es sich in kalter überschüssiger Salzsäure. Es krystallisirt in feinen farblosen Nadeln. Das Nitrat ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung reagirt sauer und scheidet in der Kälte das Salz zum allergrössten Theil in sehr feinen Nadeln oder in derberen Krystallaggregaten von wenig charakteristischer Form ab. Das Sulfat ist in warmem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in der Kälte in sehr feinen Formen. Das Aurochlorat ist in kaltem Wasser recht schwer löslich und krystallisirt aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure in rothgelben baumartigen Aggregaten.

3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin,



Die Reduction der Chlorverbindung kann wie in ähnlichen Fällen mit Jodwasserstoff ausgeführt werden. Zu dem Zweck übergiesst man 5 Theile der fein gepulverten trocknen Substanz mit 20 Theilen Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96, wobei sich unter Erwärmen das Jodhydrat bildet, dann fügt man zerkleinertes Jodphosphonium in ausreichender Menge zu und erwärmt unter Bewegung der Masse auf dem Wasserbade. Die Reduction beginnt sofort, es entsteht aber dabei keine klare Lösung, sondern es verwandelt sich die Masse durch die Abscheidung des jodwasserstoffsauren Dimethylaminooxypurins in einen dicken Krystallbrei, welcher durch das freiwerdende Jod stark dunkel gefärbt ist.

Nach einiger Zeit wird die Masse wieder etwas dünnflüssiger und wenn man die reducirende Wirkung des Jodphosphoniums durch Schütteln unterstützt, so verlieren nach $^1/_2$ bis 1 Stunde die Krystalle und die Flüssigkeit ihre braune Farbe und behalten nur eine Gelbfärbung mit einem Stich in's Grünliche. Da jetzt die Reaction beendet ist, so fügt man soviel Wasser zu, bis in der Wärme klare Lösung eintritt und verdampft dann auf dem Wasserbade. Bei genügender Concentration scheidet sich schon in der Wärme das jodwasserstoffsaure Dimethylaminoxypurin in schönen grossen Prismen oder Tafeln ab. Nachdem der überschüssige Jodwasserstoff ganz verdampft ist, löst man den Rückstand in nicht zu viel heissem Wasser und übersättigt mit starker Natronlauge. In der Kälte scheidet sich dann die freie Base langsam in kleinen, vielfach sternförmig verwachsenen, prismatischen Nadeln aus, welche nach mehrstündigem Stehen bei 0^0 filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie, sodass die Reaction, wenn man die unvermeidlichen Verluste berücksichtigt, quantitativ genannt werden kann. Zur völligen Reinigung wird die Base in heisser wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch Abkühlen wieder krystallisirt. Die lufttrockne Substanz enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 105° entweichen.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_5O + 3 H_2O$.

Procente:	H_2O	23.17.
Gef. »	»	23.16.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_5O$.

Procente:	C 46.92,	H 5.03,	N 39.10.
Gef. »	» 46.61,	» 5.07,	» 38.91.

Das Dimethylaminooxypurin zeigt keinen deutlichen Schmelzpunkt. Im Capillarrohre erhitzt, bleibt es bis 340° fast unverändert, bei wenig höherer Temperatur färbt es sich langsam braun und backt zusammen, schmilzt aber selbst bei 380°, wenn man rasch erhitzt, noch nicht vollkommen.

Es löst sich in ungefähr 2 Theilen siedendem Wasser. In kaltem Wasser löst es sich sehr viel schwerer, denn aus einer 5-procentigen Lösung fällt es bei 0° noch zum grössten Theil aus. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

In heissem Alkohol ist die Base verhältnissmässig recht schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten als krystallinisches Pulver aus. In Chloroform ist sie ebenfalls schwer löslich.

Sie bildet beständige, meist schön krystallisirende Salze. Das Hydrochlorat scheidet sich aus der concentrirten warmen Lösung in schwacher Salzsäure als farblose Nadeln ab, welche unter dem Mikroskop meist wie lange dünne Prismen erscheinen. Das Nitrat, welches ähnliche Löslichkeit wie das salzsaure Salz besitzt, fällt aus der Lösung in farblosen Krystallaggregaten, welche unter dem Mikroskop Eisblumen ähnlich aussehn. Das Sulfat ist in Wasser besonders leicht löslich und krystallisirt in feinen biegsamen Nadeln. Das Chloroplatinat ist in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich in der Kälte langsam in ziemlich grossen, rothgelben, meist prismenförmig, aber auch manchmal tafelförmig ausgebildeten Krystallen ab. Schwer löslich ist das Aurochlorat. Aus heisser verdünnter Salzsäure krystallisirt es beim Erkalten schnell in feinen gelben Nadeln. Mit Jodwismuth-Jodkalium giebt die Base sofort einen rothen, körnigen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, welcher auch in heissem Wasser recht schwer löslich ist und daraus in kleinen rothen Kryställchen wieder ausfällt.

Verwandlung des 3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurins in Theobromin.

1.5 g Dimethylaminooxypurin wurden in 10 ccm Wasser und 2.5 ccm verdünnter Schwefelsäure (von 25 pCt) gelöst, dann auf 80° erwärmt und unter stetem kräftigem Umschütteln 0.75 g festes Natriumnitrit in kleinen Portionen eingetragen. Dabei entweicht fortwährend Stickstoff neben rothen Dämpfen, und schon während der Operation scheidet sich das Theobromin als schwach röthlichgelbes Pulver aus. Seine Menge betrug 0.7 g. Als das Filtrat in der gleichen Weise nochmals mit 0.5 g Natriumnitrit behandelt war, wurden weitere 0.5 g Theobromin erhalten, so dass die Gesammtausbeute 1.1 g betrug. Das so erhaltene Theobromin wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Das Präparat gab dann nach dem Trocknen bei 105° folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_2$.

Procente: C 46.67, H 4.44.

Gef. » » 46.62, » 4.57.

Dasselbe löste sich wie Theobromin in ungefähr 150 Theilen siedendem Wasser und schied sich daraus als körniges, undeutlich krystallinisches Pulver wieder ab. Es gab ferner mit Salpetersäure und Silbernitrat die charakteristische, in schönen farblosen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung. Schliesslich wurde es noch in Caffeïn verwandelt. Am leichtesten gelingt diese Reaction, wenn man das Theobromin in 1 Mol. Normal-Kalilauge löst, 1 Mol. Jodmethyl zufügt und dann im geschlossenen Rohr unter andauerndem Umschütteln $^3/_4$ Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Caffeïns in Krystallen ab. Den Rest gewinnt man durch Verdampfen der Mutterlauge und Auslaugen des Rückstandes mit Chloroform oder Benzol. Die Ausbeute beträgt mehr als 80 pCt. des angewandten Theobromins. Dieses Verfahren ist noch bequemer, als dasjenige von Schmidt und Pressler, welche die Umsetzung von Theobrominkalium und Jodmethyl in wässrig-alkoholischer Lösung ausführten[1]). Das aus dem synthetischen Theobromin gewonnene Caffeïn zeigte den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften dieser Base.

Schliesslich sage ich Herrn Dr. P. Hunsalz für die werthvolle Hülfe, welche er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, besten Dank.

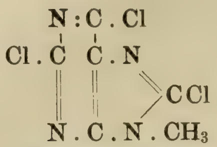
[1]) Ann. d. Chem. **217**, 294.

333. Emil Fischer: Ueber die beiden Methyltrichlorpurine.

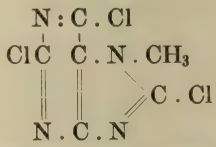
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Als Vorstudium für die Synthese der natürlichen Xanthinkörper musste ich die Verwandlungen der früher beschriebenen[1]) Methyltrichlorpurine



α-Methyltrichlorpurin
oder 9-Methyltrichlorpurin



β-Methyltrichlorpurin
oder 7-Methyltrichlorpurin

durch Alkali und Ammoniak untersuchen. Da diese Beobachtungen nicht in den Rahmen der später zu plublicirenden Synthesen passen, so will ich sie hier getrennt als Ergänzung meiner älteren Arbeiten beschreiben.

Wie schon bekannt, verlieren die beiden Methyltrichlorpurine beim Erwärmen mit starker Salzsäure zunächst das in Stellung 8 befindliche Halogen und verwandeln sich in das entsprechende Methyloxydichlorpurin. Aehnlich verläuft die Wirkung der Alkalien. Wendet man alkoholisches Alkali an, so wird bei niederer Temperatur in beiden Methyltrichlorpurinen zunächst das in Stellung 8 befindliche Chlor ganz glatt durch Aethoxyl ersetzt. Bei höherer Temperatur entstehen Diäthoxyverbindungen. Dieses zweite Aethoxyl tritt bei dem 7-Methyltrichlorpurin nachgewiesenermaassen in die Stellung 6 ein. Bei der isomeren Verbindung findet wahrscheinlich das Gleiche statt.

Grössere Verschiedenheit zeigten die beiden Methyltrichlorpurine im Verhalten gegen wässriges Alkali. Die 7-Methylverbindung verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur das in Stellung 8 befindliche Chlor; bei dem 9-Methyltrichlorpurin tritt die Reaction erst bei höherer Temperatur ein und verläuft nicht ganz einheitlich. Als Hauptproduct entsteht aber auch hier das 9-Methyl-8-oxy-dichlorpurin.

Aehnlich ist die Wirkung des Ammoniaks. Beim 7-Methyltrichlorpurin wird besonders leicht ein Chlor durch die Aminogruppe ersetzt und obschon der definitive Beweis mir nicht gelungen ist, glaube ich nach der Analogie mit der Wirkung des Alkalis annehmen zu dürfen, dass die Aminogruppe in Stellung 8 eintritt. Ich habe die Verbindung und ihre Verwandlungen ziemlich ausführlich in Gemein-

---

[1]) Diese Berichte **17**, 331; **28**, 2488.

schaft mit Hrn. Friedrich Jacobi studirt und die später für diese Producte gebrauchten Structurformeln beruhen auf der eben erwähnten Voraussetzung.

Die Wechselwirkung zwischen dem 9-Methyltrichlorpurin und dem Ammoniak erfolgt etwas schwieriger und ist noch nicht genügend untersucht.

Verhalten des 7-Methyltrichlorpurins gegen Alkalien.

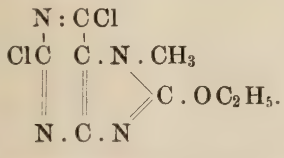
Von wässrigem Alkali wird das Methyltrichlorpurin wegen seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser langsam angegriffen. Man muss deshalb die Reaction durch mechanische Bewegung unterstützen.

1 g feingepulverte Chlorverbindung ging beim starken andauernden Schütteln mit 10 ccm Normalkalilauge nach 3 Stunden völlig in Lösung und beim Ansäuern fiel das gebildete 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin krystallinisch aus (0.8 g). Das Product besass nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 268°. Zur weiteren Identificirung wurde es in 1 Mol. Normalkalilauge gelöst und unter Schütteln mit der berechneten Menge Jodmethyl bei 100° in das 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin verwandelt, welches bei 184° schmolz. Die daraus endlich dargestellte Diaethoxyverbindung zeigte ebenfalls den bekannten Schmp. 127°.

Viel rascher wirkt Kalilauge bei 100°; denn 1 g des 7-Methyltrichlorpurins ging beim Kochen mit 25 ccm Wasser und 10 ccm Normalkalilauge schon nach einigen Minuten in Lösung. Das durch Säuren fällbare Reactionsproduct war hier nicht so rein, wie im vorhergehenden Falle und besass infolgedessen einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt. Dass es aber ebenfalls zum grösseren Teile aus dem 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin bestand, konnte durch die Methylirung nachgewiesen werden.

Noch leichter, als wässriges Alkali wirkt die alkoholische Lösung auf das 7-Methyltrichlorpurin. Schon bei 0° wird das in Stellung 8 befindliche Chloratom durch Aethoxyl ersetzt und bei 35° findet der gleiche Austausch zum zweiten Male in der Stellung 6 statt.

7-Methyl-8-aethoxy-2.6-dichlorpurin,



2 g 7-Methyltrichlorpurin wurden in 300 ccm Alkohol warm gelöst, dann auf 3° abgekühlt und mit 10 ccm einer alkoholischen Kalilösung, welche 7 pCt. Kaliumhydroxyd enthielt, versetzt. Sofort

entstand ein aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag. Nachdem die Mischung noch eine Viertelstunde in Eis gestanden, wurde sie mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, zur Vervollständigung der Ausscheidung nochmals auf 0° abgekühlt und dann filtrirt. Die Ausbeute betrug 1.2 g. Das Product ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein. Für die Analyse war es bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_4OCl_2$.

Procente: C 38.9, H 3.2, N 22.7, Cl 28.75.

Gef. » » 38.6, » 3.4, » 22.4, » 28.75.

Die Substanz schmilzt bei 181—182° (corr. 185—186°) ohne Zersetzung, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich; in kleinerer Menge lässt sie sich aber auch theilweise destilliren.

In heissem Wasser ist sie recht schwer löslich. 1 g verlangt von heissem Alkohol ungefähr 33 ccm, von heissem Benzol 10 ccm, von siedendem Chloroform 5 ccm und noch weniger von heissem Eissessig. Beim Erkalten krystallisirt sie aus allen diesen Lösungen rasch, in der Regel in feinen Nadeln. In kalten Alkalien ist die Verbindung unlöslich. Beim Kochen geht sie dagegen rasch in Lösung, und beim Ansäuern fällt dann eine neue krystallinische Substanz aus.

Dass die Verbindung die Aethoxygruppe in der Stellung 8 enthält, beweist ihre Verwandlung in 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin durch Salzsäure.

Zu dem Zwecke wurde 1 g feingepulverte Aethoxyverbindung mit 16 ccm Salzsäure vom sp. Gew. 1.19 erwärmt. Dabei trat erst klare Lösung ein, und dann schied sich sehr rasch das Umwandlungsproduct krystallinisch ab. Nach 3 Minuten langem Kochen wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten filtrirt. Die Ausbeute war fast quantitativ. Das Product schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 265°, zur weiteren Identificirung diente die zuvor beschriebene Verwandlung in das 7.9-Dimethyl-8-oxy-dichlorpurin und das Dimethyloxydiaethoxypurin.

7-Methyl-6.8-diaethoxy-2-chlorpurin.

Diese Verbindung entsteht entweder aus der vorhergehenden oder direct aus dem 7-Methyltrichlorpurin durch alkoholisches Kali bei höherer Temperatur.

Für die Darstellung werden am besten 5 g feingepulvertes 7-Methyltrichlorpurin mit 50 ccm einer 7-procentigen alkoholischen Kalilauge 10—15 Minten auf 35—40° erwärmt und, da keine Lösung dabei erfolgt, die Masse gleichzeitig tüchtig mechanisch bewegt. Man verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Die Menge des Rohproductes ist gleich der des angewandten Trichlorpurins. Zur Reinigung wurde dasselbe 1 Mal aus heissem Alkohol und dann aus heissem Essigäther um-

krystallisirt. Die Ausbeute an reinem Präparat ohne Berücksichtigung der Mutterlauge betrug 70 pCt. des angewandten Trichlorpurins.

Für die Analyse war es bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_4O_2Cl$.
Procente: C 46.8, H 5.1, N 21.8, Cl 13,84.
Gef. » » 46.6, » 5.1, » 21.5, » 14.25.

Die Substanz schmilzt bei 194—195° (corr.). 1 g löst sich in ungefähr 40 ccm siedendem Alkohol und 8 ccm heissem Chloroform. Noch leichter löst heisser Eisessig, während Benzol ungefähr in der Mitte zwischen Chloroform und Alkohol steht. Aus Alkohol krystallisirt sie beim Erkalten in farblosen, ziemlich dicken Prismen. In heissem Wasser ist sie sehr schwer löslich und fällt beim Erkalten in äusserst feinen Nädelchen. Gegen wässriges Alkali ist sie viel beständiger, als die zuvor beschriebene Monaethoxyverbindung.

Beim Erwärmen mit starker Salzsäure verliert sie zunächst nur ein Aethyl, und es entsteht ein

7-Methyloxyaethoxychlorpurin,

in welchem die relative Stellung von Oxy und Aethoxyl noch unbekannt ist.

Zur Bereitung desselben wird die Diaethoxyverbindung mit 24 Gewichtstheilen Salzsäure vom sp. Gew. 1.19 auf dem Wasserbade erwärmt, wobei erst klare Lösung erfolgt und dann sehr bald die Abscheidung des neuen Productes eintritt. Man erhitzt noch einige Minuten weiter, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Das Product wird entweder aus heissem Alkohol umkrystallisirt oder in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak gelöst und durch Wegkochen des Ammoniaks wieder abgeschieden.

Für die Analyse war die Substanz bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_4O_2Cl$.
Procente: C 42.0, H 3.9, N 24.5, Cl 15.5.
Gef. » » 41.7, » 4.3, » 24.3, » 15.4.

Die Verbindung schmilzt bei 260—261° (corr. 270—271°) ohne Zersetzung. Sie ist in heissem Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol erheblich leichter löslich, noch besser wird sie von heissem Aceton aufgenommen und krystallisirt in feinen farblosen Nadeln. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, sie werden durch concentrirtes Alkali krystallinisch gefällt. Wässriges Ammoniak löst die Verbindung ebenfalls leicht.

Bei der Behandlung mit starkem Jodwasserstoff verliert das 7-Methyl-6.8-diaethoxy-2-chlorpurin sowohl das Halogen wie die beiden Aethyl und verwandelt sich in das

```
                              HN—CO
                               |   |
7-Methyl-6.8-dioxypurin,      HC   C.N.CH3
                               ||  ||   >CO.
                               N—C.NH
```

Das gepulverte 7-Methyldiaethoxychlorpurin löst sich in der zehnfachen Menge Jodwasserstoff (spec. Gew. 1.96) bei gewöhnlicher Temperatur, und die eintretende Reduction giebt sich bald durch Braunfärbung der Flüssigkeit kund. Fügt man gepulvertes Jodphosphonium zu und schüttelt immer wieder bis zur Entfärbung, so ist die Reduction bei einer Temperatur von 20—25° ungefähr nach 3 Stunden beendet. Beim Verdampfen der Lösung bleibt das Jodhydrat des Methyldioxypurins als schön krystallisirte, fast farblose Masse zurück. Dasselbe wird in verdünntem heissem Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit verdampft, um das Ammoniaksalz zu zerlegen, und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt, wobei das Methyldioxypurin als farblose körnige Masse zurückbleibt. Die Ausbeute am Rohproduct ist fast quantitativ. Zur Reinigung wird dasselbe aus heissem Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure mehrmals umkrystallisirt. Zur Lösung sind ungefähr 80 Theile nöthig; will man aber hübsche Krystalle erhalten, so nimmt man besser die doppelte Menge. Bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich dann die Verbindung in kleinen, aber hübsch ausgebildeten, schräg abgeschnittenen Säulen oder Platten ab.

Die exsiccatortrockne Substanz verliert beim Trocknen bis 130° nicht an Gewicht.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_4O_2$.

Procente: C 43.4, H 3.6, N 33.7.

Gef. » » 43.55, » 3.85, » 33.6.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie gegen 400° sich zu bräunen. Beim rascheren Erhitzen schmilzt sie ebenfalls unter Braunfärbung und sublimirt gleichzeitig in kleinerer Menge. Von siedendem Wasser verlangt sie ungefähr 80 Theile, von kochendem Eisessig etwa 50 Theile zur Lösung. In heissem Alkohol ist sie sehr schwer löslich (ca. 1500 Theile). In starker Salzsäure löst sie sich zumal in der Wärme in erheblicher Menge, und beim Erkalten scheidet sich aus der concentrirten Lösung das Hydrochlorat in kleinen Nadeln ab. Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) löst und oxydirt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

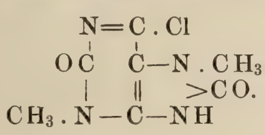
In Alkalien und Ammoniak ist die Substanz sehr leicht löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der auch beim Kochen ziemlich beständig ist. Sehr schön ist das Barytsalz. Es krystallisirt aus heissem Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, beim Erkalten in glänzenden Nadeln. Von dem Xanthin und seinen Homologen unterscheidet sich dieses

Methyldioxypurin ganz scharf durch das Verhalten gegen Chlor. Denn es wird dadurch nicht in Alloxan verwandelt und zeigt mithin auch nicht die Murexidreaction.

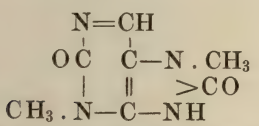
Der Beweis für die oben angenommene Structur des 7-Methyl-6.8-dioxypurins wurde durch die Methylirung ermöglicht. Die Verbindung verwandelt sich dabei in ein Trimethyldioxypurin, welches zusammen mit einer isomeren Verbindung in dem nachfolgenden Kapitel beschrieben wird.

Zwei mit dem Caffeïn isomere Trimethyldioxypurine.

Dieselben entstehen durch Methylirung der beiden schon bekannten, bisher als α- und β-Verbindung bezeichneten Dimethyldioxypurine [1]). Die Structur der Letzteren konnte früher nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die jetzt bekannten Thatsachen gestatten aber die definitive Lösung dieser Frage. Das β-Dimethyldioxypurin entsteht nämlich durch Reduction des aus 3.7-Dimethylharnsäure bereiteten Dimethyldioxychlorpurins. Für letzteres folgt aber aus der zuvor beschriebenen Synthese des Theobromins folgende Structur:

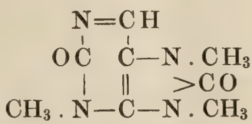


Für das β-Dimethyldioxypurin und das daraus hervorgehende Trimethyldioxypurin, ergeben sich also die Formeln:



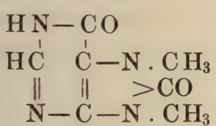
3.7-Dimethyl-2.8-dioxypurin

und



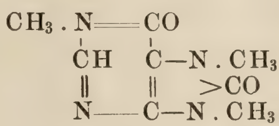
3.7.9-Trimethyl-2.8-dioxypurin.

Da nun die beiden isomeren α-Verbindungen nachgewiesenermaassen ein Sauerstoffatom in Stellung 8 enthalten, so bleiben für sie nur folgende Formeln übrig:



7.9-Dimethyl-6.8-dioxypurin

und



1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin.

Das 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin entsteht nun auch durch Methylirung des zuvor beschriebenen 7-Methyl-6.8-dioxypurin, woraus also dessen Structur gefolgert werden konnte.

---

[1]) Diese Berichte **17**, 335 und **28**, 2487.

1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin.

Die Methylirung des 7.9-Dimethyl-6.8-dioxypurins (α-Dimethyldioxypurins) geht in alkalischer Lösung recht glatt von statten. 1 g der Verbindung wurde in 5.6 ccm Normal-Kalilauge gelöst und nach Zusatz von 1 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr unter Schütteln 1 Stunde auf 100° erwärmt.

Es entstand eine klare Lösung, welche auch beim Abkühlen keine Krystalle abschied. Dieselbe wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit Chloroform ausgekocht und das beim Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende Product aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 0.8 g. Für die Analyse war das Präparat bei 105° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2$.

	Procente:	C 49.48,	H 5.15.
Gef.	»	» 49.49,	» 5.19.

Die Verbindung hat ziemlich grosse Aehnlichkeit mit dem Caffeïn. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 229—230° (corr. 235—236°) Sie löst sich recht leicht in heissem Chloroform und heissem Wasser, erheblich schwerer in heissem Alkohol. Aus der Lösung in kaltem Wasser wird sie durch Alkalien gefällt. Sie krystallisirt sowohl aus Alkohol wie aus Wasser in feinen Nadeln. Versetzt man die Lösung der Verbindung in der siebenfachen Menge 12-procentiger Salzsäure mit einer concentrirten Goldchloridlösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun und scheidet nach kurzer Zeit das Aurochlorat in gelben Nadeln ab. In heissem Wasser ist es sehr leicht löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Salzsäure schnell wieder ab. Es wird deshalb am besten aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Scheidet es sich langsam daraus ab, so bildet es lange, schmale, schief abgeschnittene Blättchen. Bei schneller Krystallisation sieht es wie feine Nadeln aus, welche oft sternförmig verwachsen sind. Nach einer Goldbestimmung scheint das lufttrockne Salz ungefähr 2 Mol. Krystallwasser zu enthalten. Aber eine genaue Bestimmung desselben war nicht möglich, denn beim Erhitzen auf 105° trat zwar erheblicher Gewichtsverlust ein, aber die gleichzeitig auftretende Färbung liess auf eine weiter gehende Zersetzung schliessen.

Vom Caffeïn kann die Base leicht durch Chlorwasser unterschieden werden; denn sie giebt damit nicht die für die Xanthinkörper so charakteristische Murexidprobe.

Um das 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin aus dem 7-Methyl-6.8-dioxypurin zu gewinnen, löst man dasselbe in der berechneten Menge Normalkalilauge (2 Mol.), fügt Jodmethyl (2 Moleküle) hinzu und erhitzt das Gemisch im geschlossenen Rohr unter fortwährendem Schütteln auf 100°. Die farblose, ganz schwach saure Lösung wird

dann zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Chloroform ausgezogen und der beim Verdampfen desselben bleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2$.

Procente: C 49.48, H 5.15, N 28.9.

Gef. » » 49.4, » 5.3, » 28.6.

Das Präparat zeigte alle zuvor beschriebenen Eigenschaften des 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurins.

3.7.9-Trimethyl-2.8-dioxypurin.

Die Verbindung wird genau auf dieselbe Art, wie die zuvor beschriebene, aus dem 3.7-Dimethyl-2.8-dioxypurin (β-Dioxydimethylpurin) erhalten. Die Ausbeute betrug ungefähr 70 pCt. des Ausgangsmaterials. Für die Analyse wurde das Product zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 105° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2$.

Procente: C 49.48, H 5.15.

Gef. » » 49.39, » 5.19.

Im Capillarrohr erhitzt beginnt die Substanz gegen 240° zu sintern und schmilzt bei 247° (corr. 254°). Sie löst sich selbst in kaltem Wasser recht leicht, desgleichen in heissem Alkohol und Chloroform, dagegen ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

Aus heissem Alkohol krystallisirt sie deshalb leicht in schönen Nadeln, welche häufig zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Aus der wässrigen Lösung wird sie auch durch starke Alkalien gefällt. Von der vorhergehenden Verbindung unterscheidet sie sich durch den höheren Schmelzpunkt, die grössere Löslichkeit in kaltem Wasser und die Eigenschaften des Aurochlorats. Das letztere bildet auch gelbe Nadeln, welche zwar in heissem Wasser ebenfalls leicht löslich sind, aber beim Erkalten sehr bald wieder ausfallen. Beim raschen Erhitzen schmilzt das Salz bei ungefähr 233—235° (uncorr.) unter Zersetzung. Das lufttrockne Salz verlor bei 110° nicht an Gewicht und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2.HAuCl_4$.

Procente: Au 36.82.

Gef. » » 36.96.

Mit Chlorwasser giebt das 3.7.9-Trimethyl-2.8-dioxypurin ebenso wenig wie der isomere Körper die Murexidprobe.

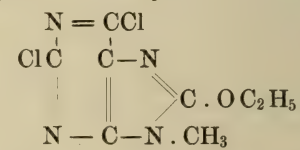
Verhalten des 9-Methyltrichlorpurins gegen Alkalien.

Da mit wässrigem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur trotz heftigem Schütteln nach mehreren Stunden keine wahrnehmbare Einwirkung stattfand, so wurde das feingepulverte Methyltrichlorpurin mit der 10-fachen Menge Normalkalilauge zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten erfolgte klare Lösung, und beim Ansäuern schied

sich daraus eine krystallinische Masse ab. Dieselbe war ein Gemisch verschiedener Körper, denn beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol fiel zunächst in geringerer Menge ein feines Krystallpulver aus, welches bei 286—288° (corr. 297—300.5°), mithin höher, als das 9-Methyl-8-oxydichlorpurin, schmolz. Die Mutterlauge aber gab als Hauptproduct unreines 9-Methyl-8-oxydichlorpurin welches zunächst den niedrigen Schmp. 252—255° (corr. 261—265°) zeigte. Da die Reinigung durch weitere Krystallisation Schwierigkeiten bot, so wurde das Rohproduct direct auf nassem Wege weiter methylirt. So konnte dann leicht reines 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin vom Schmp. 184° gewonnen werden.

Leichter und glatter verläuft die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge. In der Kälte entsteht das

9-Methyl-8-aethoxy-2.6-dichlorpurin,



Löst man 1 g des 9-Methyltrichlorpurins in 300 ccm Alkohol, kühlt auf 5° ab und fügt 5 ccm einer alkoholischen Kalilauge von 7 pCt. Kaliumhydroxyd hinzu, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung von Chlorkalium. Lässt man die Flüssigkeit dann bei Zimmertemperatur stehen, so ist nach einer halben Stunde die Reaction beendigt. Für die Isolirung der leicht löslichen Aethoxyverbindung fügt man 100 ccm Wasser hinzu, übersättigt schwach mit Essigsäure und verdampft den Alkohol am besten im luftverdünnten Raum. Dann scheidet sich die Aethoxyverbindung als krystallinische Masse ab, welche mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. des Ausgangsmaterials. Das Product wird in wenig warmem Benzol gelöst; versetzt man diese Lösung bis zur Trübung mit Petroläther, so scheiden sich alsbald hübsche, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen ab, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_4OCl_2$.

Procente: C 38.87, H 3.24, N 22.67, Cl 28.75.

Gef. » » 38.79, » 3.53, » 22.38, » 28.82.

Die Verbindung beginnt bei 148° weich zu werden und schmilzt bei 152° (corr. 154°). Sie löst sich in ungefähr 2½ Theilen warmem Benzol, 20 Theilen heissem Alkohol und 1850 Theilen siedendem Wasser; aus letzterem krystallisirt sie beim Erkalten in langen glänzenden Nadeln.

Durch starke Salzsäure lässt sie sich leicht in das 9-Methyl-8-ᴋydichlorpurin verwandeln. Zu dem Zweck wurde sie in der drei-chen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) durch Schütteln gelöst; ɜim Erwärmen entwickelte sich sofort Chloräthyl, und es schied ch das Methyloxydichlorpurin als krystallinische Masse ab. Die ersetzung war nach 5 Minuten auf dem Wasserbade beendet und e Ausbeute fast quantitativ. Das umkrystallisirte 9-Methyl-8-oxy-6-dichlorpurin zeigte den früher beobachteten Schmp. 274° (corr. 34°). Zur weiteren Identificirung diente die Ueberführung in ɩs 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. Dieselbe wurde früher[1] it Hülfe des Bleisalzes ausgeführt. Viel leichter gelingt sie auf ıssem Wege. Man löst das Methyloxydichlorpurin in der für 1 Mol. ɜrechneten Menge Normalkalilauge, fügt die ebenfalls für 1 Mol. ɜrechnete Menge Jodmethyl hinzu und erhitzt im geschlossenen Rohr ıter häufigem Schütteln im Wasserbade. Nach kurzer Zeit beginnt e Abscheidung der Dimethylverbindung, welche nach dem Um-ystallisiren aus Alkohol die früher beschriebenen Eigenschaften igte. Die Ausbeute an reiner Dimethylverbindung beträgt nach esem Verfahren mehr, als 70 pCt. der Monomethylverbindung.

9-Methyldiaethoxychlorpurin.

Wird die vorhergehende Verbindung mit alkoholischem Kali ge-ɔcht, so tauschte sie noch ein Chlor gegen Aethoxyl aus. Nach ɜr Analogie mit dem 7-Methyltrichlorpurin halte ich es für wahr-heinlich, dass auch in diesem Falle das zweite Aethoxyl an Stelle 6 ntritt. Der Beweis dafür ist aber bisher nicht geführt.

Will man die Diaethoxyverbindung, welche schon früher von mir ırz erwähnt wurde[2], direct aus dem 9-Methyltrichlorpurin darstellen,) löst man 1 g desselben in 25 ccm heissem Alkohol, fügt 0.5 g Kali alkoholischer Lösung zu, kocht 1/4 Stunde am Rückflusskühler und esst in 40 ccm heisses Wasser. Beim Abkühlen fällt die Diaethoxy-ɜrbindung als dicker Brei von äusserst feinen Nadeln aus. Dieselben urden aus heissem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse ɜi 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_4O_2Cl$.

	Procente:	C 46.8,	H 5.1,	Cl 13.8.
Gef.	»	» 46.5,	» 5.3,	» 13.9.

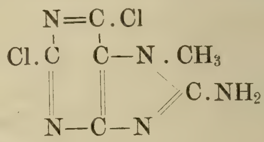
Die Verbindung schmilzt bei 147—148° (corr. 149—150°). Sie ist sich in ungefähr 4000 Theilen kochendem Wasser, 5—6 Theilen eissem Alkohol oder Essigester und etwa 2 Theilen kochendem enzol.

[1]) Diese Berichte 17, 333. [2]) Diese Berichte 17, 332.

In Salzsäure (spec. Gew. 1.19) löst sie sich in der Kälte leich und verwandelt sich beim Erwärmen der Lösung in ein neues Product welches sich alsbald krystallinisch abscheidet und aus heissem Al kohol in feinen, meist fächerförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 264 krystallisirt.

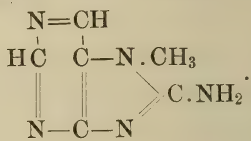
Aminoderivate des 7-Methylpurins,
(in Gemeinschaft mit Friedrich Jacobi bearbeitet).

Durch Ammoniak wird das 7-Methyltrichlorpurin in warme alkoholischer Lösung sehr rasch in das Methyl-amino-dichlorpurin ver wandelt, welches sehr wahrscheinlich die Structur

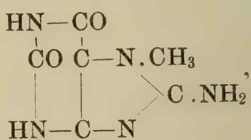


hat.

Durch Reduction mit Jodwasserstoff entsteht aus der Chlo verbindung das entsprechende, stark basische 7-Methyl-amino-purin



Dagegen tauscht das Methyl-amino-dichlorpurin beim Erhitzen m starker Salzsäure auf 130° beide Halogenatome gegen Sauersto aus und es resultirt das 7-Methyl-amino-dioxypurin,



welches gleichzeitig Säure und Base ist.

7-Methyl-8-amino-2.6-dichlorpurin.

Sättigt man die heisse Lösung des 7-Methyltrichlorpurins 25 Theilen absolutem Alkohol mit gasförmigem Ammoniak, so fäl nach kurzer Zeit aus der hellgelben Flüssigkeit die Aminoverbindu als gelbes Krystallpulver aus, welches aus mikroskopischen kugelig Aggregaten besteht. Man lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit Wasse Die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wi das Product in 15 Theilen heisser 20-procentiger Schwefelsäure gelö dann die schwach gelbe Flüssigkeit kurze Zeit mit Thierkohle gekoc und das farblose Filtrat, welches beim Erkalten das Sulfat kryst

nisch abscheidet, mit verdünntem Ammoniak neutralisirt. Dabei fällt as Methyl-amino-dichlorpurin als farbloses krystallinisches Pulver aus.

Für die Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_5Cl_2$.

	Procente:	C 33.03,	H 2.29,	N 32.11,	Cl 32.57.
Gef.	»	» 33.19,	» 2.50,	» 32.12,	» 32.44.

Das Methyl-amino-dichlorpurin zersetzt sich erst bei hoher Temeratur, ohne vorher zu schmelzen und liefert unter Aufblähen und ntwickelung von Salzsäure eine glänzende Kohle. In heissem Alohol ist es sehr wenig und in Wasser noch schwerer löslich. Ebenowenig wird es von Ammoniak und Alkalien aufgenommen, dagegen ist es sich in starken Mineralsäuren unter Salzbildung. Die Salze erden aber schon durch Wasser gespalten. Das Hydrochlorat, elches selbst in der Siedehitze ziemlich schwer löslich ist, scheidet ch beim Erkalten der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure als ine, farblose Nadeln ab.

Das Sulfat ist in heisser verdünnter Schwefelsäure recht leicht islich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung beim Erkalten ı feinen, farblosen Nadeln, welche vielfach kugelig verwachsen sind.

Das Nitrat ist in heisser verdünnter Salpetersäure leicht löslich nd krystallisirt daraus beim Erkalten schnell in schönen Nadeln. lit starker Salpetersäure verdampft giebt es keine Murexidreaction.

7-Methyl-8-aminopurin.

Fein gepulvertes Methyl-amino-dichlorpurin wird mit der 10-fachen lenge Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1.96 unter Zusatz von Jodhosphonium und öfterem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, is eine klare und schwach gelbe Lösung entstanden ist. Die Opeation dauert bei kleinen Mengen kaum mehr, als 15 Minuten. Beim erdampfen des Jodwasserstoffs bleibt das Jodhydrat des Methyl-aminourins als krystallinische Masse zurück. Man löst dasselbe in Wasser nd fällt die Base mit Ammoniak. Zur Reinigung wird dieselbe in erdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle bis zur Entfärbung geocht, aus dem Filtrat wieder mit Ammoniak abgeschieden und aus iel heissem Wasser umkrystallisirt. So bereitet, bildet sie derbe, tark glänzende, prismatische Krystalle.

Für die Analyse wurde sie bei 130° getrocknet, wobei sie nur inwesentlich an Gewicht verlor.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_5$.

	Procente:	C 48.32,	H 4.7,	N 46.98.
Gef.	»	» 48.34,	» 4.92,	» 46.87.

Das Methyl-amino-purin zersetzt sich erst bei hoher Temperatur inter Schwärzung und partieller Schmelzung. Von siedendem Wasser

verlangt es 104 Theile zur Lösung und krystallisirt beim Erkalte sehr rasch. In Alkalien ist es nicht löslich. Die wässrige Lösun reagirt neutral. Mit Salpetersäure giebt es ebensowenig wie sein Chlo derivat die Murexidreaction.

Die Salze sind gegen Wasser beständig. Das Hydrochlorat i in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus bei Verdunsten in feinen, farblosen, ziemlich langen Nadeln ab. Da Sulfat ist in Wasser ebenfalls recht leicht löslich. Viel schwere löst sich das Nitrat in kaltem Wasser. Aus der heissen Lösun scheidet es sich schnell in farblosen, eigenthümlich verwachsene knollenartigen Krystallen ab.

Das Aurochlorat ist in heisser verdünnter Salzsäure ziemlic leicht löslich, krystallisirt aber beim Erkalten sehr leicht und bild entweder grosse gelbe Spiesse oder kleine, meist zu zweien ve wachsene, wetzsteinförmige Krystalle. Beim Kochen mit Wasser wi es unter Abscheidung eines Oels zerlegt, aber durch Zusatz von Sal säure wieder regenerirt. Das Chloroplatinat ist leichter löslich, a das Goldsalz und krystallisirt aus warmer verdünnter Salzsäure i feinen gelbrothen Nadeln.

7-Methyl-8-amino-2.6-dioxypurin.

Wird das feingepulverte 7-Methyl-amino-dichlorpurin mit d 40-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossene Rohr im Oelbade erwärmt, so geht es beim Umschütteln schon b 120° in Lösung. Man steigert die Temperatur bis 130°. Schon nac einer halben Stunde beginnt die Krystallisation des salzsauren M thyl-amino-dioxypurins. Nach weiterem ½-stündigem Erhitzen läs man erkalten, filtrirt auf Glaswolle und wäschst mit starker Sal säure. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen eine zweite, aber vi geringere Krystallisation.

Das salzsaure Salz wird zwar schon durch Wasser zerlegt, ab zur Darstellung der Base löst man dasselbe am besten in warme stark verdünnter Natronlauge und übersättigt mit Essigsäure; dab entsteht zunächst eine Gallerte, welche durch kurzes Kochen in e farbloses krystallinisches Pulver verwandelt wird. Dasselbe wur nach dem Filtriren und sorgfältigen Auswaschen mit Wasser für d Analyse bei 110° getrocknet, wobei es nur sehr wenig an Gewic verlor.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_5O_2$.

	Procente:	C 39.77,	H 3.86,	N 38.67.
Gef.	»	» 39.59,	» 4.00,	» 38.63.

Das 7-Methyl-amino-dioxypurin verkohlt bei hoher Temperatu ohne zu schmelzen. In heissem Wasser ist es ausserordentlich schw

löslich, leicht wird es dagegen von warmer verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, und wenn die Lösung nicht zu sehr verdünnt ist, so scheidet sich beim Erkalten das Sulfat in feinen, biegsamen Nadeln ab. Viel schwerer löst sich die Verbindung in warmer verdünnter Salzsäure und beim Erkalten fällt das Hydrochlorat in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln aus. Beide Salze werden durch Wasser zerlegt. Von Salpetersäure wird die Verbindung in der Wärme rasch zerstört und in Alloxan verwandelt. Sie giebt infolgedessen die Murexidreaction ebenso schön wie die Harnsäure und unterscheidet sich dadurch von den beiden sauerstofffreien Verbindungen.

In verdünnten Alkalien ist das Methyl-amino-dioxypurin besonders in der Wärme leicht löslich; es bildet Salze mit einem Aequivalent Metall. Die Natriumverbindung ist in der Kälte ziemlich schwer löslich, infolgedessen scheidet sie sich bei längerem Stehen einer warm bereiteten Lösung als grosse, wasserhelle, gut ausgebildete compacte Krystalle ab. Ueber Schwefelsäure getrocknet, haben dieselben die Zusammensetzung:

$$C_6H_6N_5O_2Na + 2H_2O.$$

Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 4-stündigem Erhitzen auf 115°.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 15.02.
Gef. » » 14.43.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_5O_2Na$.
Procente: Na 11.33.
Gef. » » 11.40.

Die wässrige Lösung des Salzes reagirt stark alkalisch.

In warmem Ammoniak ist das Methyl-amino-dioxypurin zwar schwerer löslich, als in Natronlauge, aber sehr viel leichter, als in Wasser. Beim Wegkochen des Ammoniaks scheidet es sich sehr rasch wieder ab. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als weisser amorpher Niederschlag.

An den vorstehenden Versuchen, welche grösstentheils nicht im Zusammenhang, sondern gelegentlich für Zwecke des Vergleichs mit anderen Resultaten ausgeführt wurden, haben ausser Hrn. Jacobi die Herren Doctoren P. Hunsalz, G. Pinkus und F. Hübner theilgenommen, wofür ich denselben besten Dank sage.

334. F. Gowland Hopkins: Untersuchung über die Einwirkung der Halogene auf Eiweiss.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Eingegangen am 21. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.]

Von der Beobachtung ausgehend, dass Brom in eiweisshaltigen Harnen einen voluminösen Niederschlag entstehen lässt, der sogar noch dann erscheint, wenn wegen geringen Gehaltes an Eiweiss Salpetersäure keine Fällung mehr hervorruft[1]), hat Verfasser das Studium des Verhaltens der Proteïne gegen Halogene in Angriff genommen.

In verdünnten globulinfreien Lösungen von Hühnereiweiss erzeugen die Halogene — Chlor und Brom schon in der Kälte, Jod beim Anwärmen auf 40—45° — flockige Niederschläge; die Reaction verläuft ohne bemerkbare Wärmeentwickelung. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, in dem sie in sehr geringem Maasse löslich sind, und tagelangem Stehen im Dialysator erhält man dieselben vollkommen aschefrei. Da man jedoch nicht sicher war, ob die Substanzen in diesem Zustande nicht freies Halogen anhaftend enthielten, wurden sie in einer Weise verarbeitet, die jede derartige Occlusion unmöglich machen musste.

Die Acidität dieser Verbindungen erscheint den Proteïnen gegenüber sehr verstärkt. In verdünnter 5-procentiger Sodalösung lösen sich in der Kälte, wenn frisch gefällt, die Chlor- und Brom-Verbindungen spielend, die Jodverbindung etwas schwerer auf. Aus diesen gelblich gefärbten Lösungen fallen bei Zusatz von Essigsäure weisse Niederschläge, die nach 48-stündigem Dialysiren aschefrei und von vollkommen constantem Halogengehalt sind:

Chlorverbindung I[2]):

0.2002 g Substz. ergaben 0.0156 g Ag Cl entspr. 1.93 pCt. Cl.

Chlorverbindung II[3]):

a)	0.1978 g Substz.	ergaben	0.0280 g	»	»	3.50	» »
b)	0.3620 g »	»	0.0538 g	»	»	3.67	» »

Bromverbindung I.

Aus 0.2590 g Substz.	erh.	0.0233 g	Ag Br	»	3.84	» Br.
» 0.35 g »	»	0.0316 g	»	»	3.85	» »

Jodverbindung I:

a)	Aus 0.3420 g Substz.	erh.	0.0387 g	Ag J	»	6.11	» J.
b)	» 0.1828 g »	»	0.0208 g	»	»	6.15	» »
c)	» 0.2217 g »	»	0.0263 g	»	»	6.24	» »
d)	» 0.2790 g »	»	0.0325 g	»	»	6.29	» »

---

[1]) Eine Ausarbeitung der Methode steht bevor.

[2]) Erhalten durch Ausfällen der 24 Stunden in Sodalösung stehen gelassenen Verbindung und nachfolgende Dialyse.

[3]) Erhalten durch augenblickliches Ausfällen des in 5-procentiger Soda gelösten Niederschlages.

Die so erhaltenen Verbindungen sind in Alkohol, Aether und Benzol unlöslich. Sie zeigen die Xanthoproteïn- wie auch die Biuret-Reaction der Albumine, entwickeln beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak, jedoch giebt mit ihnen weder Millon's Reagens eine Farbenreaction, noch wird Bleizucker beim Kochen geschwärzt[1]). Trotzdem enthalten die Substanzen noch Schwefel, wie nach Oxydation mit Salpetersäure leicht nachgewiesen werden kann, und ausserdem lässt sich die Annahme, dass Schwefel abgespalten werden konnte, wie folgt widerlegen: Es wurden die Filtrate, sowie die Dialysate mit Baryumsuperoxyd bis zur schwach sauren Reaction versetzt, eingedampft und mit wenig Wasser aufgenommen, in welchem sich die Rückstände vollkommen klar lösten. Die Substanzen schmecken leicht käsig mit bitterem Nachgeschmack. Aus ihren Lösungen in Soda diffundiren sie nicht; bei längerem Stehen scheinen die Lösungen sich zu zersetzen; es tritt ein charakteristischer, an Blausäure erinnernder Geruch auf, und das Dialysat enthält Halogen.

Alkohol entzieht den Niederschlägen, den die Halogene in Eiweisslösungen verursachen, in geringen Mengen Verbindungen von höherem Halogengehalt. Dieselben sind in Wasser und Aether nahezu, in Benzol vollkommen unlöslich, zeigen gegen verdünnte Kupfersulfat-Lösung, gegen Salpetersäure, Millon's Reagens und Bleizucker vollkommen das Verhalten der soeben beschriebenen und besitzen ebenfalls eine constante Zusammensetzung:

Chlorhaltiges Product III:

Aus 0.2174 g Substz. erh. 0.0548 g AgCl. entspr. 6.03 pCt. Cl.

Bromhaltiges Product II:

Aus 0.2350 g	Substz.	erh.	0.0613 g	AgBr.	»	11.24	» Br.
» 0.2300 g	»	»	0.0690 g	»	»	10.92	» »

Bromhaltiges Product III:[2])

Aus 0.3695 g	Substz.	erh.	0.1287 g	»	»	14.53	» »
» 0.2050 g	»	»	—	»	»	14.82	» »

Jodhaltiges Product II:

Aus 0.2170 g Substz. erh. 0.0719 g AgJ » 17.99 » J.

---

[1]) Das gleiche negative Verhalten gegen Millon's Reagens und Bleizucker zeigen auch die unverarbeiteten Niederschläge. Dieses, sowie ihre grosse Löslichkeit in verdünnter Sodalösung gestattet mit grosser Sicherheit auf Abwesenheit von coagulirtem Eiweiss zu schliessen.

[2]) Eine Erklärung für die verschiedene Zusammensetzung der bromhaltigen Producte II und III, die in vollkommen gleicher Weise erhalten wurden, konnte bisher nicht gefunden werden. — Es sei gleichzeitig bemerkt, dass sämmtliche Doppel- und mehrfache Analysen (mit Ausnahme von Br. I) an Producten von jedesmal besonderer Zubereitung vorgenommen worden sind.

Was die Art, in der das Halogen in ihnen gebunden ist, anbelangt, so scheinen Additionsproducte vorzuliegen; wenigstens machen die Chlorverbindungen aus Jodkalium Jod frei[1]).

Von den Paal'schen Chloro- und Bromo-Peptonen (diese Berichte 25, 1202; 27, 1827) unterscheiden sich die beschriebenen Verbindungen durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihren ausgesprochenen Säurecharakter, ihre Undialysirbarkeit und ihre Biuretreaction. Sie sind jedenfalls wohl individualisirte Körper und, wenn überhaupt, Spaltungsstücke von grosser Molekulargrösse. Vergleicht man ihren Procentgehalt an Halogen in Verbindung mit dessen Atomgewichten, so ergeben sich zwischen ihnen interessante Beziehungen:

	Cl	Br	J
Verhältniss der Atomgewichte . . .	1 :	2.1 :	3.64
» » Procentgehalte:			
In den Verbind. Typus I:	1.93 :	3.85 :	6.20
Verh.:	1 :	2 :	3.21
In den Verbind. Typus II:	3.54 :	11.42 :	17.99
Verh.:	1 :	3.2 :	5.3
In den Verbind. Typus III:	6.03 :	14.68	—
Verh.:	1 :	2.4	—

oder:

	Cl	Br	J
Verhältniss der Atomgewichte	0.44 :	1 :	1.59
In den Verbind. Typus I:	0.48 :	1 :	1.61
» » » » II:	0.31 :	1 :	1.58
» » » » III:	0.41 :	1	—

Die Zahlen sprechen für sich und geben reichlich Anhaltspunkte sowohl für weiteres Vordringen, wie für vorläufige theoretische Betrachtungen; so ergiebt sich z. B. aus Reihe I für das Molekulargewicht der Verbindungen dieser Reihe als Minimum eine Molekulargrösse von ca. 2000. Weiteres hier auszuführen, wäre verfrüht wegen des verhältnissmässig wenig vorgeschrittenen Stadiums der Arbeit, wie auch des Charakters dieser vorläufigen Mittheilung, durch die als solche Verfasser lediglich das bezeichnete Gebiet für sich reservirt wissen möchte. Die Untersuchungen sollen auf die übrigen Eiweisskörper und auf die Peptone in der chemischen sowohl, wie in der physiologischen Richtung ausgedehnt werden.

Im Beginn der vorliegenden Arbeit erfreute sich Verfasser des eifrigen Beistandes des Hrn. F. W. Brook von Guy's Hospital, im weiteren Verlauf der Mitarbeit des Hrn. Dr. J. Pinkus, mit welch letzterem er dieselbe fortzusetzen gedenkt.

London, den 19. Juli 1897.

Wissenschaftl. Labor. des Guy's Hospital (Medical School).

[1]) Auch die Leichtigkeit, mit der bei Bearbeiten der rohen Niederschläge mit Alkohol Halogenalkyle gebildet werden, erinnert an die Bildung derselben in Gegenwart von Halogenüberträgern.

335. O. Emmerling: Die Zersetzung von Fibrin durch Streptococcen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Bei einer früheren Gelegenheit[1]) habe ich mitgetheilt, dass bei der Zersetzung von Eieralbumin durch einen der bekanntesten Eitererreger, den Staphylococcus aureus, neben gasförmigen Producten wesentlich Ammoniak, Amine und fette Säuren entstehen, dass es dagegen nicht gelang, giftige Zersetzungsproducte nachzuweisen. Da die schweren Erscheinungen, welche eine Pyaemie begleiten, jedoch auf die Erzeugung derartiger Körper durch die dabei betheiligten Bacterien hinzudeuten scheinen und im Eiter die Staphylococcen meist von Streptococcen begleitet zu werden pflegen, so hielt ich es für wünschenswerth, auch mit letzteren Mikroben in gleicher Richtung zu arbeiten. Statt des Eieralbumins wählte ich diesmal Blutfibrin. Ich will nicht unerwähnt lassen, dass bereits Brieger[2]) Fleisch der Einwirkung von Streptococcen ausgesetzt hat; giftige Stoffwechselproducte konnte er nicht nachweisen. Brieger hat jedoch sein Augenmerk fast ausschliesslich auf die basischen Körper gerichtet, die übrigen Zersetzungsproducte der Albuminate sind nicht weiter berücksichtigt worden, was insofern einer Ergänzung bedurfte, als die physiologische Wirkung vieler derartiger, nicht basischer Körper noch sehr wenig studirt ist.

Die verwendeten Streptococcen waren Reinculturen des Streptococcus longus und zwar eine als Strept. long. Petruschky bekannte, besonders virulente Form. Das Fibrin wurde aus dem Blute frisch geschlachteter Schweine gewonnen und mit verdünnter Soda und Wasser gewaschen, bis es nur noch röthlich gefärbt war. Vier Kilo feuchtes Fibrin wurden nebst 3 Liter Wasser in geräumiger Flasche 4 Tage nach einander je 2 Stunden bei 100° sterilisirt. Diese Zeit ist erforderlich, weil das Innere der breiigen Masse sich nur langsam bis zur Kochtemperatur des Wassers erwärmt.

Nach viermaligem Sterilisiren erschien der Flascheninhalt bacterienfrei. Er wurde nun mit den Mikroben geimpft, die Luft in der Flasche durch Wasserstoff verdrängt und letztere bei 40° im Thermostaten gehalten. Ohne dass nennbare Gasentwickelung eintrat, war bereits nach einigen Tagen eine Verminderung des Fibrins zu bemerken, nach 3 Wochen bestand der Flascheninhalt aus einer trüben gelblichen Flüssigkeit, welche einen käseartigen, aber durchaus nicht fauligen Geruch entwickelte und schwach alkalisch reagirte. Die Filtration durch Pukall-sche Filter war eine langwierige Arbeit und erforderte in vorliegendem

---

[1]) Diese Berichte **29**, 2721.

[2]) Ueber Ptomaine.

Falle wegen des sich an die Filter setzenden Schleimes 5 Tage, wobei ca. 4 Liter filtrirte klare Flüssigkeit gewonnen wurden, welche durchaus bacterienfrei war. Beim Kochen blieb dieselbe klar, gab aber starke Biuretreaction, Zinkchlorid bewirkte schwache Trübung, das dreifache Volum Alkohol macht sie opalisiren. Quecksilberchlorid erzeugte einen starken voluminösen Niederschlag, der sich in heissem Wasser zum grössten Theil löste.

Ein Meerschweinchen, ein Frosch und eine Maus reagirten nicht auf subcutane Einspritzung.

Um die Zersetzungsproducte des Fibrins nachzuweisen resp. zu isolieren, habe ich, da dieselben vielleicht sehr zersetzlicher Natur waren, nicht, wie es beim Nachweis von Ptomainen sonst zu geschehen pflegt, die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft und dann zunächst mit Alkohol ausgezogen, sondern habe sämmtliche Verdampfungen im Vacuum bei einer 40^0 nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen.

Die ursprünglich schwach alkalische Flüssigkeit wurde beim Verdampfen sauer, während die Destillate alkalisch reagirten.

Der 250 g betragende Rückstand von 4 Liter Flüssigkeit schied beim Stehen an einem kühlen Orte nach mehreren Tagen kugelförmige, kreidige Aggregate ab, welche nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon keinen festen Schmelzpunkt zeigten und deshalb aus Ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisirt wurden. Die erste Krystallisation bestand aus feinen Nadeln, welche nun constant bei 235^0 schmolzen, sich in kaltem Wasser sehr schwer, etwas besser in heissem, leichter in ammoniakhaltigem und sehr leicht in verdünnter Salzsäure lösten. In Alkohol waren sie unlöslich. Millon'sches Reagenz erzeugte Rothfärbung.

Bei der Analyse wurde gefunden: 7.57 pCt. N.

Es lag Tyrosin $C_9H_{11}NO_4$ vor, welches 7.6 pCt. N verlangt, und mit dem der Körper in seinen physikalischen Eigenschaften übereinstimmt. Die Menge des entstandenen Tyrosins betrug 0.63 g.

Aus der Mutterlauge des Tyrosins krystallisirten allmählich feine Blättchen aus, deren Menge aber nur 0.09 g betrug. Sie besassen keinen Schmelzpunkt und zeigten die äusseren Eigenschaften des Leucins. Eine Analyse konnte nicht gemacht werden.

Die ursprüngliche Lösung, aus welcher die beiden Amidosäuren krystallisirt waren, wurde, obschon sie sauer reagirte, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether erschöpft, bei dessen Verdunsten 29 g flüssige übelriechende Säuren zurückblieben. Nach der genauen Neutralisation mit Natron erzeugte basisches Bleiacetat einen Niederschlag, welcher mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Beim Verdampfen und Reinigen mit Thierkohle wurden 0.36 g reine Bernsteinsäure erhalten vom Schmp. 185^0.

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_4$.

Procente: C 40.6, H 5.08.

Gef. » » 40.5, » 5.1.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde nun wieder mit Schwefelsäure sauer gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Da bei der fractionirten Destillation genaue Siedepunkte nicht erzielt wurden, so wurden folgende Fractionen gesammelt:

bis 115°:	wenige Tropfen
115—130°:	2 g
130—150°:	2.7 g
150—170°:	19.5 g
170—190°:	einige Tropfen
190—210°:	3.8 g

Das über 210° Siedende zersetzte sich.

Die einzelnen Fractionen wurden in Baryum- und dann in Silber-Salze übergeführt. Wiederholte Krystallisationen ermöglichten eine genaue Trennung; das vorherige Fractioniren erleichtert dieselbe ganz ausserordentlich. Die wesentlichen Bestandtheile der einzelnen Fractionen waren folgende fette Säuren:

115—130°. Essigsäure.

Analyse: Ber. für $C_2H_3O_2Ag$.

Procente: Ag 64.6.

Gef. » » 64.3.

130—150°. Propionsäure.

Analyse: Ber. für $C_3H_5O_2Ag$.

Procente: Ag 59.6.

Gef. » » 59.9.

150—170°. Buttersäure.

Analyse: Ber. für $C_4H_7O_2Ag$.

Procente: Ag 55.3.

Gef. » » 55.1.

Die Eigenschaften des Kalksalzes documentirten die Säure als normale Buttersäure.

170—190°. Es muss unentschieden bleiben, ob Valeriansäure vorhanden war. Das erhaltene Silbersalz lag in zu geringer Menge vor und gab keine stimmenden Zahlen.

190—210°. Capronsäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_2Ag$.

Procente: Ag 48.4.

Gef. » » 47.9.

Aus den höher siedenden Antheilen liess sich weder durch Fractioniren, noch durch Darstellung von Salzen eine charakteristische Substanz isoliren; durch Silbernitrat entstand in der neutralisirten Flüssigkeit ein brauner, harzartiger Niederschlag.

Mit Bestimmtheit konnten demnach als Zersetzungsproducte des Fibrins nachgewiesen werden die Fettsäuren von der Essigsäure bis

zur Capronsäure, nur die Valeriansäure scheint zu fehlen; als Hauptmenge tritt auch hier, wie bei der Einwirkung des Staphylcoccus auf Eieralbumin, die normale Buttersäure auf.

Die von den Fettsäuren befreite schwefelsaure Lösung wurde mit Baryumchlorid von der Schwefelsäure befreit und im Vacuum zum Syrup eingedampft. Beim Versetzen mit Alkohol entstand eine klebrige, zähe, unlösliche Masse von Leim, Peptonen und anorganischen Salzen, die alkoholische Lösung schied beim Zusatz von alkoholischem Bleiacetat einen dicken Niederschlag ab, welcher ausser einer kleinen Menge von Bernsteinsäure nur Bleichlorid enthielt; es wurden noch 0.15 g Bernsteinsäure gewonnen, welche früher nicht in den Aether übergegangen war. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff mit alkoholischem Quecksilberchlorid versetzt. Der sehr reichliche Niederschlag war körnig und löste sich zum Theil in heissem Wasser. Der unlösliche Theil bestand aus Quecksilberverbindungen von Eiweisskörpern, während die Lösung hauptsächlich Amine enthielt. Nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen wurde mit absolutem Alkohol behandelt, welcher zunächst Salmiak entfernte, die alkoholische Lösung gab mit Platinchlorid noch eine Fällung von Platinsalmiak. Da beim Eindampfen kein Platindoppelsalz mehr auskrystallisirte, entfernte man das Platin durch Schwefelwasserstoff, dampfte ein und versetzte mit Goldchlorid. Der sehr reichlich entstehende, gelbe, schön krystallisirte Niederschlag bestand aus Trimethylamingoldchlorid.

Analyse: Ber. für $(CH_3)_3N . HCl . AuCl_3$.

Procente: Au 49.36.

Gef. » » 49.43.

Die vom Golddoppelsalz abfiltrirte Mutterlauge enthielt keine basischen Körper mehr.

Es blieb jetzt noch die mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid behandelte letzte Mutterlauge zu untersuchen.

Nach Entfernung von gelöstem Quecksilber durch Schwefelwasserstoff wurde wieder eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Die verdünnte alkoholische Lösung gab weder mit Platinchlorid noch mit Goldchlorid Niederschläge; beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine syrupöse Flüssigkeit, welche auch bei wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte. Die Substanz roch schwach pyridinartig, doch trat dieser Geruch deutlich beim Versetzen mit Alkali auf. In wenig Wasser gelöst, erzeugte sie mit Goldchlorid eine ölige gelbe Fällung, welche sich sehr schnell durch Reduction des Goldes grün und zuletzt schwärzlich färbte; Platinchlorid gab keine Fällung, doch trat auch hier Reduction ein. Liess man aber platinhaltige Flüssigkeit langsam über Schwefelsäure verdunsten, so hinterblieben

gelbrothe Krystalle, welche mit wenig Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet wurden. Bei der Analyse wurden 30.48 pCt. Platin gefunden.

Auch eine Pikrinsäureverbindung der Base konnte erhalten werden, als die heissen, sehr concentrirten Lösungen gemischt wurden. Der Niederschlag wurde aus Benzol umkrystallisirt und bestand aus feinen gelben Nadeln, welche nicht ganz scharf bei 172 — 175° schmolzen.

Analyse: Procente C 47.83, H 4.21, N 15.93.

Aus den für das Platindoppelsalz sowohl, wie für die Pikrinsäureverbindung gefundenen Zahlen ergiebt sich unzweifelhaft, dass hier eine Base von der Zusammensetzung des Collidins vorliegt.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 30.2.

Gef. » » 30.48.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: C 48.00, H 4.90, N 16.00.

Gef. » » 47.83, » 4.21, » 15.93.

Die Entscheidung freilich, als welches der bekannten Propylpyridine die Base anzusprechen ist, scheiterte an der geringen Menge, welche ich in Händen hatte; die ganze Quantität des salzsauren syrupförmigen Salzes betrug nur etwas über 1.3 g. Einige Anhaltspunkte sind aber doch gegeben. Die Beschaffenheit resp. die Löslichkeit des Gold- und Platin-Salzes einerseits und der Schmelzpunkt des Pikrats andererseits unterscheiden die Base sowohl von dem α-Propylpyridin aus Coniïn, wie vom α-Isopropylpyridin und γ-Isopropylpyridin. Das β-Collidin (Methyläthylpyridin) soll nach Oechsner eine schwer lösliche Quecksilberverbindung geben, was die vorliegende Base auch nicht thut. Die Eigenschaften des α-Collidins entsprechen, soweit sie bekannt sind, am meisten denen der vorliegenden Substanz. Es liegt hier ein gleicher Fall vor, wie mit der Base, welche Nencki[1]) bei der Fäulniss von Leim und Oechsner beim Faulen des Tintenfisches erhalten haben, über beide Basen ist nichts Näheres bezüglich ihrer Constitution bekannt, wahrscheinlich sind sie identisch. Von ihnen unterscheidet sich diese Base aus Fibrin durch die leichte Löslichkeit des Platinsalzes. Gautier und Etard[2]) konnten aus faulendem Fischfleisch ebenfalls eine Pyridinbase isoliren, welche aber nach ihnen ein Hydrocollidin ist $C_8H_{13}N$.

Auch aus der physiologischen Wirkung liess sich kein Schluss auf die Identität mit bekannten gleichzusammengesetzten Basen ziehen, denn meines Wissens sind wohl die wenigsten Pyridinbasen nach

---

[1]) Nencki: Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas.

[2]) Referirt bei Beilstein.

dieser Richtung untersucht. Meine Base zeigte absolut keine toxischen Eigenschaften. Das Versuchthier (Meerschweinchen) reagirte gar nicht darauf.

Das Auftreten solcher collidinähnlicher Basen, welche sonst nur direct bei Fäulnisserscheinungen beobachtet worden sind, ist insofern interessant, als im vorliegendem Falle eine Eiweisszersetzung stattgefunden hat, welche mit eigentlicher Fäulniss nichts zu thun hat, da die dafür so charakteristischen Producte wie Phenole, Oxysäuren und Indol gänzlich fehlen.

Die bei der Zersetzung des Fibrins durch die Streptococcen entstandenen flüchtigen Basen waren zum grossen Theil bei der Destillation der ursprünglichen Flüssigkeit im Vacuum in das Destillat gegangen, welches daher stark alkalisch reagirte. Sie wurden nach den gewöhnlichen Methoden getrennt; ausser viel Ammoniak und etwas Trimethylamin wurde auch Methylamin gefunden, dessen Platinsalz in goldgelben Blättchen erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $(CH_3 . NH_2 . HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: Pt 41.6.

Gef. » » 41.4.

Die früher erwähnten, durch Alkohol aus der eingedampften Lösung abgeschiedenen, peptonartigen Substanzen dienten noch zu einem Thierversuch, da die Giftigkeit solcher Körper bisweilen beobachtet worden ist. Sie wurden mehrmals in Wasser gelöst und durch Alkohol wieder abgeschieden. Zuletzt stellten sie ein bräunliches Pulver dar. 2 ccm einer $^1/_2$-procentigen wässrigen Lösung wurden einem Meerschweinchen subcutan beigebracht. Das Thier zeigte keine Erhöhung der Körpertemperatur, lebte auch noch 3 Tage anscheinend ganz ohne Unbequemlichkeiten. Am 4. Tage magerte es merklich ab, frass nicht mehr und starb am 6. Tage ohne besondere hervortretende Erscheinungen. Die Section zeigte absolut kein Bild einer Pyämie; die Injectionsstelle war nebst den nächstliegenden Theilen geröthet, eitrige Herde in den Organen waren nicht vorhanden.

Die vorliegende Untersuchung hat von Neuem den Beweis geliefert, dass es nicht möglich ist, nach den gebräuchlichen Methoden die bei eitrigen Processen etwa gebildeten giftigen Stoffwechselproducte der Bacterien zu isoliren. Vielleicht ist nur der lebende Organismus im Stande, den in Frage kommenden Mikroorganismen die in ihrer Zelle fest zurückgehaltenen Giftstoffe zu entziehen. Nicht ausgeschlossen bleibt allerdings auch, dass bei den vorbereitenden Operationen, wie z. B. dem lange andauernden Sterilisiren der zu zersetzenden Eiweissstoffe, Veränderungen vor sich gehen, welche auf die Richtung der eintretenden Spaltung von Einfluss sind.

336. O. Emmerling: Chemische und bacteriologische Untersuchung über die Gährung des frischen Grases.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Die eigenthümlichen Veränderungen, welche Gras beim Lagern in grösseren Massen erleidet, werden absichtlich herbeigeführt, wenn es sich im landwirthschaftlichen Betriebe um die Herstellung des sogenannten Braunheus handelt. In wie weit sich Organismen an diesen Veränderungen, welche wohl hauptsächlich auf Gährungserscheinungen zurückzuführen sind, betheiligen, und welche Rolle die einzelnen Bacterien spielen, ist nur zum kleinen Theil festgestellt; es war Zweck vorliegender Untersuchung, einen Beitrag zu dieser Kenntniss zu liefern.

Das frisch gesammelte, von Verunreinigungen möglichst befreite Gras wurde noch feucht in eine grosse Steingutbüchse gepresst, deren festschliessender Deckel mit Thermometer und Ableitungsrohr versehen war. Das Gras besass folgende Zusammensetzung:

Holzfaser	26.40 pCt.,
Aetherextract	1.86 »
Proteïn	11.80 »
Asche	7.62 »
Stickstofffreie Extractstoffe	52.32 »

auf Trockensubstanz berechnet.

Die Temperatur stieg im Innern der Büchse nach 24 Stunden um 26°, blieb einige Zeit ziemlich constant und fiel dann langsam wieder zur Zimmertemperatur. Während 4 Wochen fand eine schwache, aber regelmässige Gasentwickelung statt; das Gasgemisch bestand aus 64 pCt. Kohlensäure und 36 pCt. Stickstoff. Methan fehlte. Das nach der angegebenen Zeit der Büchse entnommene Gras hatte eine bräunliche Farbe angenommen, reagirte stark sauer und roch angenehm esterartig, doch war dem Geruch etwas Stechendes beigemengt.

Das gegohrene Gras enthielt in 100 Th. Trockensubstanz:

Holzfaser	31.36 pCt.,
Aetherextract	3.24 »
Proteïn	9.13 »
Asche	8.14 »
Stickstofffreie Extractstoffe	48.13 »

Es waren demnach die stickstofffreien Extractstoffe, also im Wesentlichen Kohlehydrate, und das Proteïn verringert und dadurch die Menge der übrigen Bestandtheile relativ vermehrt worden. Die Cellulose war entgegen einer verbreiteten Ansicht nicht angegriffen.

Die Höhe des ätherischen Auszuges hängt mit der Bildung organischer Säure zusammen; er zeigte ausser dem bekannten Heugeruch noch einen stechend chlorartigen, den ich zunächst der An-

wesenheit von Formaldehyd zuschrieb, bis die weitere Untersuchung eine andere Ursache ergab. Mehrere Kilo gegohrenes Gras wurden in lebhaftem Dampfstrom erhitzt, wobei ein schwach gelbliches Destillat gewonnen wurde, dem Aether eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz vom Geruch und den Eigenschaften des Chinons entzog. In Wasser gelöst, zeigte dasselbe mit Hydrocoerulignon versetzt, die charakteristische, tief orangerothe Färbung.

So merkwürdig das Auftreten von Chinon bei einem Gährprocesse erscheinen mag, so sei doch darauf hingewiesen, dass dieser Körper aus einer ganzen Reihe von Pflanzenextracten durch oxydirende Processe gewonnen worden ist. Ob der im Anfang noch in dem Gefäss resp. in den Pflanzentheilen vorhandene Sauerstoff im vorliegenden Falle eine Rolle gespielt, mag dahingestellt bleiben; es ist nicht unwahrscheinlich, weil bei einem zweiten Versuche, wo der Sauerstoff durch Kohlensäure verdrängt war, kein Chinon nachzuweisen war, allerdings war hier auch die Gährung eine weit schwächere.

Was die bacteriologische Untersuchung betrifft, so konnten in dem gegohrenen Material Spuren von Schimmelpilzen und zwar vorwiegend von Mucor-Arten nachgewiesen werden; von Bacterien traten ausser Heubacillen — meist in Sporen und Juvolutionsformen — Granulobacter, mehrere Coccenarten und recht häufig der durch sein Wachsthum so charakteristische Wurzelbacillus B. mycoides auf. Dass Letzterer ein ganz energischer Eiweisszersetzer ist, weiss man, und er ist auch hier jedenfalls an dem Eiweisszerfall betheiligt, doch dürfte er auch nach anderer Richtung, nämlich bei der Säurebildung, eine wesentliche Rolle gespielt haben.

Ich habe nämlich gefunden, dass dieser Pilz aus Glucose recht ansehnliche Mengen inactiver Milchsäure bilden kann, wie sie sich im gegohrenen Grase thatsächlich findet; er ist aber auch im Stande, die nach dieser Richtung schwer angreifbaren Pentosen unter Säurebildung zu attakiren. Bei der Einwirkung auf Arabinose und Xylose entstehen stets kleine Mengen Säure und zwar einer nicht flüchtigen, über deren Art die geringen Mengen eine Entscheidung noch nicht zuliessen.

Stärke hydrolisirt der Pilz vermittelst eines Enzyms; auch Rohrzucker, Maltose und Glykogen erleiden Spaltung.

Die sonst bekannten Milchsäurebacterien konnten nicht gefunden werden, und ist sowohl die Eiweisszersetzung, wie die Säurebildung wenigstens zum Theil auf die Anwesenheit des Wurzelbacillus zu schieben.

337. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf die Imidoäther.

[V. Mittheilung.]

(Vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 10. Mai.)

Nachdem ich meine in mehreren Mittheilungen in diesen Berichten veröffentlichten[1]) Untersuchungen über die aus Hydrazin und Imidoäthern entstehenden Producte zum vorläufigen Abschluss gebracht habe und in zusammenhängender Form an anderer Stelle mitzutheilen im Begriffe bin, möchte ich die in den letzten Jahren hauptsächlich von einigen jüngeren Fachgenossen ausgeführten Studien in der Naphtalin- und Benzyl-Reihe nachträglich hier zu besprechen mir erlauben, hauptsächlich aber einige kleine Irrthümer berichtigen und die Gesammtheit der Reaction, wie letztere sich schliesslich offenbart hat, klarstellen. Die Aufklärung einzelner Theile der Reaction hat anfänglich Schwierigkeiten bereitet, weil nicht die Bedingungen ermittelt werden konnten, unter denen sich die einzelnen Stoffe ausschliesslich oder fast ausschliesslich bilden; denn wie bereits in der ersten Mittheilung auseinandergesetzt worden ist, entstehen bei der Einwirkung des Hydrazins gleichzeitig eine grosse Zahl von Reactionsproducten, die allmählich zum Theil als in secundären Reactionen gebildet erkannt wurden und bei denen die Bedingungen ihrer Entstehung nach und nach ermittelt werden mussten. So glaube ich jetzt, die verschiedenen neben- und nach einander verlaufenden Reactionen in einfacher Weise erklären zu können.

Fügt man Hydrazin zu einem Imidoäther, so entsteht zunächst stets das Monohydrazidin $R.C\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ N-NH_2 \end{array}\right.$, indem das Hydrazin sich an den Imidoäther $R.C\left\langle\begin{array}{l} NH \\ OR' \end{array}\right.$ anlagert und aus diesem nicht fassbaren Zwischenproduct $R.C\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ NH.NH_2 \\ OR' \end{array}\right.$, sich Alkohol abspaltet:

$$R.C\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ NH.NH_2 \\ OR' \end{array}\right. = R.C\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ N.NH_2 \end{array}\right. + R'.OH.$$

Dass die Monohydrazidine die Constitution $R.C\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ N.NH_2 \end{array}\right.$ und nicht $R.C\left\langle\begin{array}{l} NH \\ NH.NH_2 \end{array}\right.$ besitzen, schliesse ich aus folgenden Thatsachen:

[1]) Diese Berichte **26**, 2026; **27**, 984; 3273; **28**, 465.

1. Die Monohydrazidine sind im freien Zustande im Allgemeinen beständiger, als die freien Amidine, namentlich gehen sie nicht so leicht in die Säurederivate über. Die Verbindungen $R . C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\right.$ verwandeln sich sehr leicht in $R . C\left\langle\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}\right.$ (Säureamid), dagegen die Hydrazidine nur schwer in Säurehydrazid.

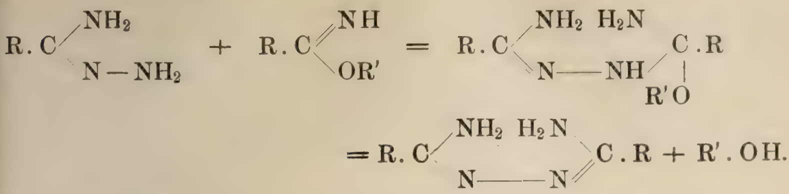
2. Die Verbindungen, welche die Hydrazo-Gruppe NH . NH enthalten, unterliegen ausserordentlich leicht der Oxydation und verwandeln sich in $-N=N-$-(Azo)-Verbindungen. So gehen z. B. die von mir im Jahre 1883 dargestellten, als *Hydrazidine* bezeichneten Verbindungen $R . C\left\langle\begin{matrix}NH . NHC_6H_5\\N . NHC_6H_5\end{matrix}\right.$ sehr schnell in *Azidine* $R . C\left\langle\begin{matrix}N=NC_6H_5\\N . NHC_6H_5\end{matrix}\right.$ über, welche jetzt gewöhnlich *Formazyle* genannt werden. Dagegen entstehen aus den Monohydrazidinen in keinem Fall Verbindungen der Form $R . C\left\langle\begin{matrix}NH\\N=NH\end{matrix}\right.$.

3. Mit Formaldehyd bilden die Monohydrazidine Verbindungen vom Typus $R . C\left\langle\begin{matrix}N : CH_2\\N-N : CH_2\end{matrix}\right.$, d. h. es treten 2 Mol. Formaldehyd in Wechselwirkung mit 1 Mol. Monohydrazidin. Eine solche Reaction ist aber bei Annahme einer Constitutionsformel $R . C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH . NH_2\end{matrix}\right.$ kaum möglich.

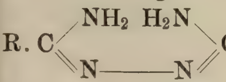
Aber die Monohydrazidine sind ihrerseits so reactionsfähig, dass bei ihrer Darstellung wenigstens ein Theil stets eine chemische Umwandlung erleidet. Die Leichtigkeit, mit welcher diese weitere Umwandlung erfolgt, ist naturgemäss in den verschiedenen Reihen sehr verschieden. Während man in der Naphtalinreihe das Monohydrazidin als Hauptproduct erhält und sehr leicht in reinem Zustande darstellen kann, ist es nicht möglich, in der Benzyl- oder Mandelsäure-Reihe das Vorhandensein des Monohydrazidins auch nur in der Lösung nachzuweisen.

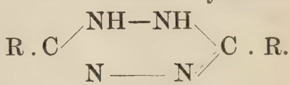
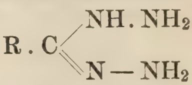
Wie früher schon auseinandergesetzt, gehen die Monohydrazidine durch Imidoäther in *Dihydrazidine* über, so dass im rohen Reactionsproduct diese letzteren stets in mehr oder minder grosser Menge vorhanden sind. Auch hier vollzieht sich zunächst eine Addition des

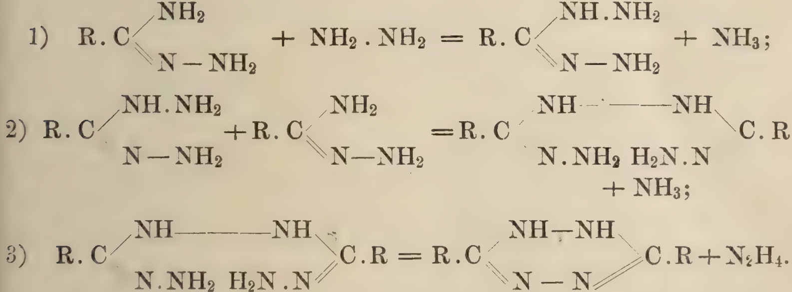
Imidoäthers an das Monohydrazidin und darauf Abspaltung von Alkohol:



Man erkennt leicht, dass man bequem aus einem Monohydrazidin mit Hülfe irgend eines Imidoäthers gemischte Dihydrazidine

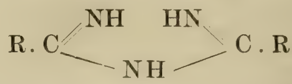
 bereiten kann, und thatsächlich sind mehrere derartige, gemischte Dihydrazidine dargestellt worden. Auch hier verläuft die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb kurzer Zeit.

Bei Gegenwart einer geringen Menge von überschüssigem freiem Hydrazin verwandeln sich die Monohydrazidine in echte Hydrazoverbindungen, in die Dihydrotetrazine .
Der Process geht jedenfalls in der Weise vor sich, dass zunächst durch die Einwirkung des Hydrazins ein Zwischenproduct  entsteht, welches sofort mit einem zweiten Molekül Monohydrazidin reagirt und durch ein nicht existenzfähiges Zwischenglied hindurch das Dihydrotetrazin liefert.

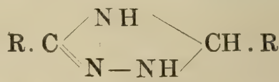


Wie man sieht, wird das Hydrazin in der Reaction immer wieder zurückgebildet, so dass schon eine geringe Menge freien Hydrazins zur Umwandlung grosser Mengen des Monohydrazidins befähigt ist. Wenn dagegen freie Kalilauge zugegen ist, so findet ganz allmählich eine von der erwähnten völlig verschiedene, freiwillige Zersetzung des

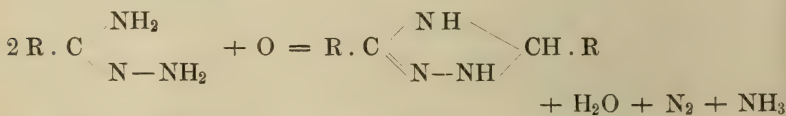
Monohydrazidins statt. Unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwickelung von Stickstoff verwandelt sich das Monohydrazidin in eine Verbindung $R_2C_2N_3H_3$. Diese Verbindungen, deren Constitution erst aufgehellt wurde, als es gelungen war, die Bedingungen für ihr Entstehen zu ermitteln und sie in beliebiger Menge darzustellen, sind früher als Imidine bezeichnet; es wurde ihnen die Constitution



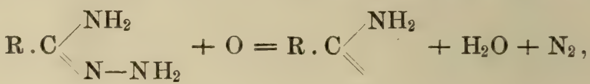
zugeschrieben. Es hat sich aber bei eingehendem Studium mit aller Sicherheit herausgestellt, dass sie die Constitution



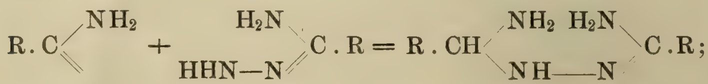
besitzen, dass sie also hydrirte Triazole und Aldehydderivate sind, sodass merkwürdiger Weise bei der durch Oxydation erfolgenden Zersetzung der Monohydrazidine eine Reduction des einen der beiden R.C erfolgt. Die Entstehung dieser Verbindungen vollzieht sich nach der Gleichung



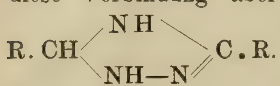
in folgenden Phasen. Durch den Sauerstoff wird je ein Mol. Monohydrazidin oxydirt zu einem nicht existenzfähigen Zwischenproduct



welches sich augenblicklich mit einem zweiten Mol. Monohydrazidin vereinigt:



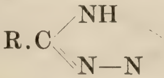
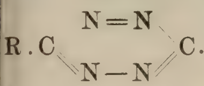
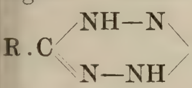
diese Verbindung aber spaltet Ammoniak ab und geht über in



Der Name **Imidine** passt für diese Verbindungsklasse nicht und muss daher wieder beseitigt werden. Ich will im Folgenden diese Verbindungen als **Dihydrotriazole** bezeichnen.

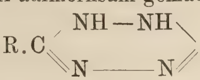
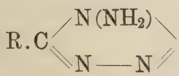
Der Nachweis ihrer Constitution konnte dadurch erbracht werden, dass sie beim Erhitzen mit Säuren zersetzt wurden und dabei neben der Säure $R.CO_2H$ den Aldehyd R.CHO und das Hydrazinderivat

des Aldehyds R.CH—N=N—CHR (vergl. Curtius, Journ. prakt. Chemie 39, 44) lieferten. Ferner konnten stets nur Diacetylderivate von ihnen erhalten werden.[1])

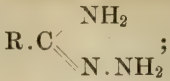
Man findet daher in den Rohproducten neben den Monohydrazidinen stets die Dihydrazidine, Dihydrotetrazine und Dihydrotriazole. Aber auch die Dihydrazidine und die Dihydrotetrazine sind zu unbeständig, um nicht auch ihre Zersetzungsproducte in der Reactionsmasse entstehen zu lassen. Die Dihydrazidine spalten sehr leicht Ammoniak ab und gehen in die Triazole  über. Die Dihydrotetrazine oxydiren sich als echte Hydrazoverbindungen sehr leicht und gehen in die Azoverbindungen, die Tetrazine,  über. Ausserdem besitzen sie als Hydrazoverbindungen noch das Bestreben, sich in isomere Verbindungen umzulagern. Diesen Umlagerungsproducten habe ich die Constitution  zugeschrieben[2]) und sie als Isodihydrotetrazine bezeichnet. Es sind deshalb in dem Reactionsgemisch meist auch die Triazole, Tetrazine und Isodihydrotetrazine vorhanden, sodass man also bei der Aufarbeitung einer grösseren Menge des Reactionsproducts

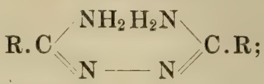
---

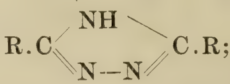
[1]) Das in den Berichten **27**, 1008 als Triacetylderivat beschriebene Product ist thatsächlich eine Diacetylverbindung. Die damals erhaltene Verbindung war unrein, wie auch aus den Analysen hervorgeht.

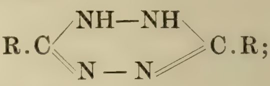
[2]) Von Herrn Jacobson bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Umlagerung der Hydrazoverbindungen  auch in der Weise erfolgen könnte, dass  Amidotriazole entstehen. Ich habe zwar für die von mir bevorzugte Constitutionsformel der Umlagerungsproducte der Dihydrotetrazine keine unwiderlegbaren Beweise, allein aus folgenden Gesichtspunkten halte ich diese Producte nicht für Amidotriazole. Da die Triazole bereits sehr schwach basische Eigenschaften besitzen, müssten die Amidotriazole sehr starke Basen sein. Das sind die Isodihydrotetrazine aber nicht, vielmehr ist ihre Basicität nicht stärker, als die der Triazole oder der Dihydrotetrazine. Ferner besitzt das Isodihydrotetrazin der Benzylreihe geringe Beständigkeit, es spaltet leicht Hydrazin ab und geht zunächst in das Hydrazid, dann in Phenylessigsäure über. Wenn dasselbe ein Amidotriazol wäre, so sollte auch das Triazol der Benzylreihe selbst unbeständig sein und bei gleicher Behandlung in Phenylessigsäure übergehen. Das ist aber nicht der Fall.

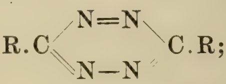
zwischen Imidoäther und Hydrazin folgende Verbindungen neben einander zu isoliren vermag:

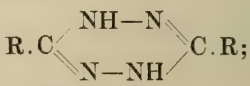
1. das Monohydrazidin  ;

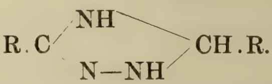
2. das Dihydrazidin  ;

3. das Triazol  ;

4. das Dihydrotetrazin  ;

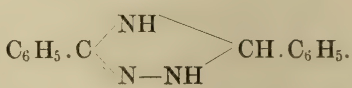
5. das Tetrazin  ;

6. das Isodihydrotetrazin  ;

7. das Dihydrotriazol  .

Schliesslich möchte ich zu erwähnen nicht unterlassen, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf die Dihydrazidine nicht die Acetylderivate derselben entstehen, sondern stets Triazole, und dass man dabei meist ein Gemisch von Triazol und Acetyltriazol erhält, wenn man nicht mit grossem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat arbeitet und lange Zeit (4 bis 6 Stunden) kocht. Es sind also die früheren Angaben über die Darstellung von Diacetyldihydrazidinen zu berichtigen.

Im Folgenden seien die seit meiner letzten Veröffentlichung erhaltenen Resultate im Wesentlichen mitgetheilt.

Diphenyldihydrotriazol 

Diese früher als Dibenzimidin bezeichnete Verbindung erhält man in folgender Weise. Man zieht die vom ausgeschiedenen Dihydrazidin etc. befreite Rohlösung des Einwirkungsproducts von $1^1/_2$ Mol. Hydrazin auf 1 Mol. Benzimidoäther mit alkoholhaltigem Aether wiederholt aus, indem man der ätherischen Lösung die Base jedesmal durch Salzsäure entzieht. Die so gewonnenen, hydrazinfreien, salzsauren Lösungen werden, eventuell nach Verdünnung mit Wasser, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, ohne dass die Flüssigkeit getrübt wird, und in flacher Schale lose bedeckt stehen gelassen. Hierbei beobachtet man eine sehr geringe Gasentwickelung (Stickstoff), während

gleichzeitig in grossen, hellgraugelblichen Blättchen das Dihydrotriazol sich abscheidet. Nach etwa 8 Tagen filtrirt man, setzt zum Filtrat wieder etwas Lauge und lässt stehen, um nach 8 Tagen wiederum zu filtriren, und so fort, bis schliesslich die Abscheidung zu geringfügig wird, um noch mit Vortheil gesammelt werden zu können. Die ausgeschiedenen Krystalle werden je nach ihrer Reinheit entweder direct aus 40-procentigem Alkohol umkrystallisirt, oder erst in verdünnter Essigsäure gelöst und nach Ausfällung mit Kaliumcarbonat aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Diphenyldihydrotriazol ist leicht in Weingeist und Aceton, kaum in Wasser löslich, schmilzt bei 137^0 und besitzt ziemlich stark basische Eigenschaften. Sein Chlorhydrat und Nitrat sind schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$.

Procente: C 75.34, H 5.83, N 18.83.

Gef. » » 75.00, » 6.61, » 18.86.

Trägt man die Base in verdünnte (10-procentige) Salzsäure ein, so löst sie sich zunächst sehr reichlich auf, bald aber erstarrt die ganze Masse zu einem steifen Brei, der beim Erwärmen sich klar löst und beim Erkalten in körnigen Krystallen sich wieder ausscheidet. Die Krystalle sind das salzsaure Salz der Base $C_{14}H_{13}N_3.HCl$. Mit Platinchlorid giebt die Lösung einen hellgelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Cl 13.68.

Gef. » » 14,59.

Das Nitrat $C_{14}H_{13}N_3.HNO_3$, durch Eintragen der Base in warme verdünnte Salpetersäure dargestellt, scheidet sich in weissen dünnen Nadeln aus.

Analyse: Ber. Procente: N 17.39.

Gef. » » 17.40.

Die Diacetylverbindung $C_{14}H_{11}N_3(C_2H_3O)_2$ erhält man beim mehrstündigen Kochen des Dihydrotriazols mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und nachherigem Zusatz von Wasser als weiche, allmählich erstarrende Harzmasse, die nach dem Trocknen aus Ligroïn umkrystallisirt wurde. So erhält man kleine, zu Warzen vereinigte, kurze, dicke, durchsichtige Prismen, die sehr leicht in Weingeist sich lösen, daraus aber als weiche Harzmasse zurückbleiben, sehr leicht auch in Aceton und Benzol, aber schwer in Ligroïn löslich sind und bei 93^0 schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3(C_2H_3O)_2$.

Procente: C 70.36, H 5.53, N 13.68.

Gef. » » 70.13, » 6.33, » 13.08, 14.26.

Erhitzt man das Diphenyldihydrotriazol mit 10—12-procentiger Salzsäure 10 Stunden auf 100^0 und dann noch einige Zeit auf 150^0,

so erhält man eine Flüssigkeit, auf deren Boden ein nur langsam erstarrendes Oel sich befindet, während in der sauren Lösung lediglich etwas unzersetzte Substanz vorhanden ist. Das Oel, welches stark nach Bittermandelöl riecht, wird in kaltem Alkohol gelöst und die Lösung vorsichtig mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt. Hierdurch scheiden sich gelbliche, lange, flache, dünne Prismen aus, welche bei 93° schmelzen. Aus dem Filtrat werden bei weiterem Zusatz von Wasser ölige, langsam erstarrende Niederschläge gefällt, welche aus einem Gemenge von Benzoësäure, etwas Benzaldehyd und der vorhergehenden Verbindung bestehen. Aus dem Filtrat endlich krystallisirt langsam ein Gemisch von Benzoësäure und der vorhergehenden Verbindung aus, welches leicht durch Schütteln mit Kaliumcarbonat in seine beiden Bestandtheile zerlegt werden kann. Die bei 93° schmelzende Verbindung erwies sich identisch mit der von Curtius als Benzalazin $C_6H_5.CH.N:N.CH.C_6H_5$ bezeichneten Substanz. Bekanntlich geht das Benzylidenhydrazin $C_6H_5.CH:N.NH_2$ äusserst leicht unter Hydrazinabspaltung in Benzalazin über.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$.

	Procente:	C 80.77,	H 5.77,	N 13.46.
Gef.	»	» 80.02,	» 6.07,	» 13.43.

Ferner sei nachträglich noch das Verhalten des *p*-Tolenylhydrazidins gegenüber Essigsäureanhydrid und Formaldehyd erwähnt, weil diese beiden Reactionen grösseres Interesse darbieten.

Trägt man salzsaures Tolenylhydrazidin in eine vorher erhitzte Mischung von 2 Theilen Natriumacetat und 12 Theilen Essigsäureanhydrid ein und kocht noch etwa 1 Stunde lang, so erhält man beim Versetzen der erkalteten Masse mit Wasser und Neutralisiren mit Kaliumcarbonat eine Krystallmasse, welche aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 112° schmelzende, farblose, durchsichtige, in heissem Alkohol leicht lösliche Prismen bildet und acetylirtes Methyl-*p*-tolyltriazol,

$$CH_3.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup N(C_2H_3O)\diagdown \\ \diagdown\diagdown N \text{———} N \diagup\diagup\end{matrix}C.CH_3,$$

ist:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_3O$.

	Procente:	N 19.53.
Gef.	»	» 19.55.

Die Reaction erfolgt in der Weise, dass zunächst sich die Acetylverbindung des Tolenylhydrazidins bildet:

$$CH_3.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\diagdown N{-}NH.CO.CH_3\end{matrix},$$

welche aber sofort Wasser abspaltet und in das Triazol übergeht:

$$CH_3.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \qquad \\ \diagdown\diagdown N{-}NH \diagup\end{matrix}CO.CH_3 = CH_3.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown\diagdown N{-}N \diagup\diagup\end{matrix}C.CH_3.$$

Letzteres wird alsdann seinerseits acetylirt. Der leichte Uebergang der acetylirten Monohydrazidine in Triazole unter Abspaltung von Wasser ist für sämmtliche Benzoylhydrazidine beobachtet worden.

Erhitzt man die salzsaure Lösung des Tolenylhydrazidins mit stark überschüssigem Formaldehyd etwa 10—15 Minuten zum Kochen, so scheiden sich nach dem Erkalten beim Stehen der Flüssigkeit allmählich lange, seidenglänzende, dünne Nadeln aus, welche nicht in Wasser, leicht in Alkohol sich lösen und bei 193° schmelzen. Sie sind Dimethylen-tolenylhydrazidin, $CH_3.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup N=CH_2 \\ N\quad N=CH_2\end{matrix}$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_3$.

	Procente:	C 69.36,	H 6.36,	N 24.28.
Gef.	»	» 68.36,	» 6.74,	» 23.86.

Derivate aus β-Naphtimidoäther
(theilweise bearbeitet von Alfr. Salomon).

Setzt man zu mit 33-procentiger Kalilauge aus dem Sulfat frei gemachtem Hydrazin (1½ Mol.) salzsauren β-Naphtimidoäther und so viel Spiritus, als man Wasser genommen hat, so erstarrt die Masse allmählich zu einem steifen Brei, den man nach etwa 24 Stunden absaugt. Er besteht, abgesehen von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid zum weit überwiegenden Theil aus Monohydrazidin. Man braucht ihn nur mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, den Auszug zur Entfernung geringer Mengen regenerirten Naphtonitrils mit Aether auszuschütteln und dann mit Kalilauge zu fällen.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung enthält noch reichliche Mengen des Monohydrazidins und kann entweder direct zur Darstellung einer Reihe von Derivaten des Monohydrazidins benutzt oder durch Zusatz von Kalilauge von dem grössten Theil der Base befreit werden.

Das β-Naphtenylhydrazidin, $C_{10}H_7.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown N.NH_2\end{matrix}$, bildet schwach gelbliche Blättchen, die sehr wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Säuren löslich sind und aus ihrer Lösung erst durch einen grösseren Ueberschuss von Lauge herausfallen. Beim Erwärmen zeigt die Substanz bei etwa 160° beginnende Schmelzung, wird aber sogleich wieder fest, röthet sich bei weiterem Erhitzen immer mehr, um bei etwa 230° unter Schmelzung sich völlig zu zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3$.

	Procente:	C 71.35,	H 5.94,	N 22.58.
Gef.	»	» 71.78,	» 6.05,	» 22.68.

Das Pikrat, $C_{11}H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$, fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur Rohlösung der Base als ein aus heissem Wasser in gelben Nadeln krystallisirender Niederschlag aus. Es ist in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 202°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_6O_7$.

Procente: C 49.38, H 3.38, N 20.29.

Gef. » » 49.72, » 3.13, » 20.34.

Erhitzt man die salzsaure Lösung des Hydrazidins mit Formaldehyd zum Kochen, so scheidet sich in schönen gelblichen Blättchen das Dimethylen-β-Naphtenylhydrazidin, $C_{10}H_7.C\begin{cases}N:CH_2\\N.N:CH_2\end{cases}$, aus. Es schmilzt bei 277° unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3$.

Procente: C 74.64, H 5.26, N 20.10.

Gef. » » 74.06, 73.90, » 5.00, 5.00, » 20.6, 20.3.

Benzyliden-β-Naphtenylhydrazidin, $C_{10}H_7.C\begin{cases}NH_2\\N.N:CH.C_6H_5\end{cases}$, scheidet sich aus, wenn man die schwach angesäuerte Lösung des Hydrazidins mit Benzaldehyd schüttelt und dann mit Kaliumcarbonat alkalisch macht. Es bildet flache, gelbliche, bei 96° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$.

Procente: C 79.12, H 5.49, N 15.38.

Gef. » » 79.37, » 5.43, » 15.36, 14.98.

Das Pikrat, $C_{18}H_{15}N_3 . C_6H_3N_3O_7$, aus der alkoholischen Lösung der vorigen Verbindung mit Pikrinsäure gefällt, krystallisirt in gelben verfilzten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 16.73.

Gef. » » 17.19.

Cinnamylen-β-Naphtenylhydrazidin, $C_{10}H_7\ C\begin{cases}NH_2\\N.N:CH.C_8H_7\end{cases}$, wie die Benzylidenverbindung mittels Zimmtaldehyd dargestellt, bildet flache, bei 170° schmelzende, gelbliche Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3$.

Procente: C 80.26, H 5.69, N 14.05,

Gef. » » 80.27, » 5.79, » 14.40.

Das Pikrat, $C_{20}H_{17}N_3 . C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in bei 180° schmelzenden Nadeln und ist in Alkohol, Aether, Benzol schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 15.91.

Gef. » » 16.33.

Erhitzt man das Monohydrazidin mit Essigsäureanhydrid, so geht es in Naphtoylhydrazid, $C_{10}H_7.CO.NH.NH_2$, über, welches bei 186° schmelzende Nadeln bildet.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O$.

Procente:	C	70.97,	H 5.38,	N 15.05.
Gef. »	»	70.51,	» 5.39,	» 15.11.

Wenn man hingegen in dem Essigsäureanhydrid zunächst frisch geschmolzenes Natriumacetat auflöst und in die heisse Lösung das Hydrazidin einträgt, so entsteht

Methyl-acetyl-β-naphtyltriazol, $C_{10}H_7.C\begin{matrix}\diagup N(C_2H_3O)\diagdown \\ N \text{———} N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.CH_3$.

Die Reaction erfolgt in der Weise, dass zunächst sich die Acetylverbindung des Hydrazidins bildet, $C_{10}H_7.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N-NH \diagup\end{matrix}CO.CH_3$; diese spaltet aber bei der Reactionstemperatur Wasser ab und geht in Methyl-β-Naphtyltriazol, $C_{10}H_7.C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N-N \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.CH_3$, über, welches nun seinerseits allmählich acetylirt wird.

Man kocht etwa 2 Stunden, versetzt das Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt das ausgeschiedene Product aus Alkohol um. Es bildet farblose, bei 135° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente:	C	71.7,	H 5.2,	N 16.7,
Gef. »	»	71.5,	» 5.4,	» 17.16, 17.4.

β-Naphtyltetrazol, $C_{10}H_7.C\begin{matrix}\diagup NH-N \\ \quad\;\; \| \\ \diagdown\!\!\diagdown N\text{——}N\end{matrix}$, scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung des Hydrazidins sofort aus. Durch Auflösen in Kaliumcarbonat und Fällen mit Salzsäure gereinigt, krystallisirt es aus etwas verdünntem Alkohol in farblosen, in Alkohol, Aether, Aceton leicht löslichen, bei 203° unter Zersetzung, aber nicht unter Rothfärbung, sondern zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8N_4$.

Procente:	C	67.35,	H 4.08,	N 28.57.
Gef. »	»	67.10,	» 4.54,	» 28.59.

Das Ammoniumsalz, $C_{11}H_7N_4.NH_4$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, bei 210° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: N 32.86.
Gef. » » 32.30.

Das Bleisalz, $(C_{11}H_7N_4)_2Pb$, fällt auf Zusatz von Bleiacetat zu einer nicht zu verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes und

krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkeligen Tafeln.

Analyse: Ber. Procente: Pb 34.67.
Gef. » » 34.92.

Das Silbersalz, $C_{11}H_7N_4.Ag$, ist ein weisses, amorphes Pulver, wenig lichtempfindlich und beim Erhitzen schwach verpuffend.

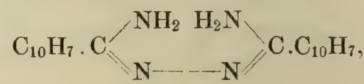
Analyse: Ber. Procente: Ag 35.64.
Gef. » » 36.07.

Der Methyläther, $C_{11}H_7N_4.CH_3$, nach der von Lossen für Phenyltetrazol[1]) angegebenen Methode bereitet, krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei 112° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$.
Procente: C 68.57, H 4.76, N 26.67.
Gef. » » 68.68, » 5.29, » 27.24.

Der Aethyläther, $C_{11}H_7N_4.C_2H_5$, fällt als langsam erstarrendes Oel aus und krystallisirt aus Spiritus in glänzenden, bei 55° schmelzenden Blättchen, die ausser in Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4$.
Procente: C 69.64, H 5.36, N 25.00.
Gef. » » 69.02, » 5.43, » 24.99.

Dinaphtenylhydrazidin, 

entsteht als Hauptproduct, wenn man 1 Mol. Hydrazin auf etwa $1^1/_2$ Mol. Naphtimidoäther einwirken lässt. Man laugt nach 2—3-tägigem Stehen des Reactionsproducts den abgesaugten Niederschlag im Extractionsapparat mit Aceton aus, wäscht den Auszug mit etwas Aceton und krystallisirt ihn aus Anilin um. Er bildet gelbe, glänzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Blättchen, die bei 246° unter Zersetzung und Uebergang in das Triazol schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_4$.
Procente: C 78.10, H 5.33, N 16.57.
Gef. » » 78.24, » 5.98, » 16.3.

Dieses Dihydrazidin besitzt sehr geringe basische Eigenschaften. Setzt man zu der in Aceton aufgeschlämmten Substanz concentrirte Salzsäure, so geht die gelbe Farbe sofort in Weiss über, indem sich das Chlorhydrat, $C_{22}H_{18}N_4.2HCl$, bildet. Durch Wasser wird dasselbe sofort wieder zu gelbem Hydrazidin zersetzt. Es wurde mit Aceton gewaschen und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_4.2HCl$.
Procente: Cl 17.27.
Gef. » » 16.96.

---

[1]) Ann. d. Chem. 263. 101.

Das Nitrat, $C_{22}H_{18}N_4 . 2HNO_3$, in gleicher Weise dargestellt, bildet ein weisses, bei 122° unter stürmischer Gasentwickelung schmelzendes Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_4 . 2HNO_3$.

	Procente:	N	18.10.
Gef.	»	»	18.67.

Durch Natriumnitrit und Salzsäure, ebenso durch Amylnitrit erleidet das Dihydrazidin keine Veränderung.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher in der β-Naphtylreihe das Monohydrazidin rein gewonnen werden konnte, lag es nahe, einige gemischte Dihydrazidine mit Hülfe von Benzimidoäther und Tolenylimidoäther daraus darzustellen.

Benzenyl-naphtenyl-hydrazidin, $C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup NH_2 & H_2N \\ \diagdown N & N \diagup \end{matrix} C.C_{10}H_7$,

scheidet sich auf Zusatz von freiem Benzimidoäther zu einer alkoholischen Lösung von Naphtenylhydrazidin innerhalb 24 Stunden in gelben, stark glänzenden Blättchen aus. Zur Vollendung der Reaction lässt man zweckmässig die Mischung 8 Tage lang stehen. Die Base ist schwer in Alkohol und kaltem Aceton, leicht in heissem Aceton löslich, löst sich schwer in verdünnten Mineralsäuren, mit denen sie aber sofort Salze bildet, wie man mit Leichtigkeit aus dem schnellen Uebergang der gelben Farbe in weiss beobachten kann, löst sich leicht in Eisessig und wird beim Verdünnen der Lösung nicht gefällt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und schmilzt bei 217°, d. h. bei dem Schmelzpunkt ihres Triazols.

Analyse: Ber.	Procente:	N	19.44.
Gef.	»	»	19.27.

Kocht man die Base kurze Zeit mit Eisessig, so geht sie in

Phenyl-naphtyl-triazol, $C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N\text{-}N \diagup \end{matrix} C.C_{10}H_7$,

über, welches durch Verdünnen der Lösung gefällt, aus Alkohol in farblosen, bei 217° schmelzenden Prismen krystallisirt und wie alle Triazole mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag liefert.

Analyse: Ber.	Procente:	N	15.50.
Gef.	»	»	15.66.

p-Tolenyl-β-naphtenyl-hydrazidin,

$$C_7H_7.C\begin{matrix} \diagup NH_2 & H_2N \diagdown \\ \diagdown N & \text{———} N \diagup \end{matrix} C.C_{10}H_7,$$

wie die Phenylverbindung dargestellt, schmilzt bei 202°.

Analyse: Ber.	Procente:	N	18.54.
Gef.	»	»	18.42.

Das in gleicher Weise wie die Phenylverbindung daraus dargestellte Tolyl-naphyl-triazol, $C_7H_7.C\left\langle\begin{array}{c}NH\\N-N\end{array}\right\rangle C.C_{10}H_7$, schmilzt bei 190^0, ist ziemlich leicht in heissem Weingeist löslich und giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: N 14.74.
Gef. » » 14.34.

Dinaphtyltriazol, $C_{10}H_7.C\left\langle\begin{array}{c}NH\\N-N\end{array}\right\rangle C.C_{10}H_7$, aus dem Dihydrazidin durch Kochen mit Eisessig dargestellt, bildet farblose, bei 222^0 schmelzende Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_3$.
Procente: C 82.24, H 4.67, N 13.09.
Gef. » » 82.73, » 5.27, » 12.90.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wurde das Silbersalz, $C_{22}H_{14}AgN_3 . HNO_3$, als lichtbeständiger, krystallinischer Niederschlag erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_3Ag.HNO_3$.
Procente: Ag 22.0, N 11.42.
Gef. » » 22.11, » 11.27.

Die aus dem Triazol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte

Acetylverbindung, $C_{10}H_7 . C\left\langle\begin{array}{c}N(C_2H_3O)\\N\text{———}N\end{array}\right\rangle C.C_{10}H_7$,

krystallisirt nach dem Fällen mit Wasser aus Essigester in bei 187^0 schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{17}N_3O$.
Procente: C 79.34, H 4.68, N 11.57.
Gef. » » 79.56, » 4.66, » 11.88.

Dinaphtyl-dihydrotetrazin, $C_{10}H_7.C\left\langle\begin{array}{c}NH-NH\\N\text{———}N\end{array}\right\rangle C.C_{10}H_7$.

Die Darstellung dieser Verbindung in etwas grösserer Menge gelingt nur schwierig, weil das Naphtenylhydrazidin sich zum grössten Theil aus der Lösung ausscheidet und der Umwandlung entzieht. Am besten gelang die Bereitung des Dihydrotetrazins, als $1^1/_2$ Mol. Hydrazinsulfat mit 4 Mol. 33-proc. Kalilauge zersetzt, dazu 1 Mol. salzsaurer Naphtimidoäther und unter starkem Umschütteln doppelt so viel Alkohol hinzugefügt wurde, als Wasser zur Bereitung der Lauge verwendet worden war, so dass eine etwa 55—60-proc. Spirituslösung resultirte. Nach etwa 2-tägigem Stehen saugt man den Niederschlag,

der reichliche Mengen Monohydrazidin enthält, ab, dampft das Filtrat wiederholt ein, indem man den Rückstand mit 50—60-proc. Spiritus wäscht und krystallisirt den ungelösten Theil aus Eisessig um.

Man erhält das Dihydrotetrazin in langen, dünnen, orangefarbenen Nadeln, die sehr leicht sich oxydiren, bei 246°, dem Schmelzpunkt des Tetrazins, schmelzen, und kaum in Benzol, sehr schwer in Alkohol, leichter in Aceton und Eisessig löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_4$.

Procente:	C 78.57,	H 4.76,	N 16.67.
Gef.	»	» 78.37,	» 5.06,	» 15.94.

Die Diacetylverbindung, $C_{22}H_{14}N_4(C_2H_3O)_2$, durch 4-stündiges Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, die ziemlich leicht in Alkohol sich lösen und bei 210° ohne Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{20}N_4O_2$.

Procente:	N 13.33.	
Gef.	»	» 13.28.

Das Dihydrotetrazin ist in Salzsäure unlöslich und wird durch Kochen damit anscheinend nicht verändert.

Dinaphtyltetrazin, $C_{10}H_7.C\left\langle{N=N \atop N-N}\right\rangle C.C_{10}H_7$. Das Oxydationsproduct der Dihydroverbindung wird am besten durch wiederholtes Verdunstenlassen einer Acetonlösung derselben an der Luft rein erhalten und bildet rothe, flache, breite Nadeln, die leicht in Aceton und Essigester, schwerer in Benzol löslich sind und bei 246° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_4$.

Procente:	C 79.04,	H 4.19,	N 16.77.
Gef.	»	» 78.75,	» 4.45,	» 17.19.

Kocht man das Tetrazin mit alkoholischer Kalilauge 5—6 Std. lang, so gehen die rothen Krystalle, ohne sich erheblich zu lösen, allmählich in gelbe Krystalle über. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtrirt und krystallisirt die Masse erst aus Alkohol, dann aus Eisessig um. Die Substanz stellt das

β-Naphtyliden-Naphtoylhydrazid $C_{10}H_7.CH:N—N:C(OH).C_{10}H_7$ dar und ist in gleicher Weise wie in den anderen Reihen dadurch entstanden, dass N_2 sich abgespalten hat und HOH in das Molekül eingetreten ist.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_2O$.

Procente:	N 8.64.	
Gef.	»	» 9.03.

Dinaphtyl-dihydrotriazol, $C_{10}H_7 . C \left\langle {NH \atop N-NH} \right\rangle CH . C_{10}H_7$,

scheidet sich ganz allmählich innerhalb 6—8 Wochen ab, wenn man Naphtenylhydrazidin in Alkohol löst, dazu etwas Kalilauge setzt und stehen lässt, indem man von Zeit zu Zeit wieder etwas Lauge zusetzt, da die Bildung des Dihydrotriazols aufhört, sobald das Monohydrazidin durch Kohlensäureanziehung in Carbonat übergegangen ist. Es ist vortheilhaft, die ausgeschiedenen Krystalle etwa alle 8 Tage abzufiltriren.

Es bildet grosse gelbe Blätter, welche so gut wie unlöslich sind in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, wässrigen Säuren und Alkalien, leicht löslich in heissem Eisessig und bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Es ist äusserst schwer verbrennlich.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{17}N_3$.

Procente:	C 81.73,	H 5.26,	N 13.00.
Gef. »	» 81.82,	» 5.57,	» 13.10.

Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflussrohr gekocht, liefert es die

Diacetylverbindung, $C_{22}H_{15}N_3 . (C_2H_3O)_2$,

welche, mit Wasser gefällt, aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, bei 138° schmelzende körnige Krystalle bildet, die leicht in Alkohol sich lösen, daraus aber als harzige Masse zurückbleiben.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{21}N_3O_2$.

Procente:	C 76.67,	H 5.16,	N 10.32.
Gef. »	» 76.07,	» 6.22,	» 10.43.

Erhitzt man das Dihydrotetrazin mit Eisessig auf 150—160°, so wird es langsam zersetzt in β-Naphtoësäure und β-Naphtalazin, $C_{10}H_7 . CH : N . N : CH . C_{10}H_7$, welches bei 162° schmelzende Körnchen bildet und in Alkohol, Aceton schwer, in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_2$.

Procente:	N 9.09.
Gef. »	» 9.25.

Derivate aus Phenylacetimidoäther
(bearbeitet von Hrn. Göbel).

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Phenylacetimidoäther, $C_6H_5 . CH_2 . C \left\langle {NH \atop OC_2H_5} \right.$, erhält man kein Monohydrazidin. Vielmehr verläuft der Uebergang desselben in das Dihydrotetrazin bei Gegenwart von Imidoäther so schnell, dass selbst in der Lösung durch die

gebräuchlichen Fällungsmittel: Pikrinsäure, Benzoylchlorid, salpetrige Säure, das Vorhandensein von Monohydrazidin nicht nachzuweisen ist.

Di-phenylacet-hydrazidin,

$$\begin{array}{c} \quad NH_2 \quad H_2N \\ C_6H_5 . CH_2 . C \diagdown \qquad \diagup C . CH_2 . C_6H_5 . \\ \quad N \quad\; N \end{array}$$

Man lässt die Mischung von 1 Mol. Hydrazin (das man durch Kalilauge aus dem Sulfat freigemacht hat), $1^1/_2$ Mol. salzsaurem Phenylacetimidoäther und so viel Alkohol, dass der freigewordene Imidoäther sich eben löst, 2 Tage stehen, saugt den Niederschlag ab und zieht ihn mit 2-proc. Essigsäure aus. Aus dem Filtrat wird die Base mit Natronlauge gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet gelbliche, bei 153° schmelzende Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4$.

Procente:	C	72.18,	H 6.75,	N 21.07.
Gef. »	»	71.29,	» 7.29,	» 20.80.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4 . HCl$, erhält man sofort als Niederschlag, wenn man zur essigsauren Lösung der Base Salzsäure hinzufügt. Es bildet weisse kurze Nadeln, die ziemlich leicht in reinem Wasser, kaum in mässig starker Salzsäure sich lösen und bei 200° erweichen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4 . HCl$.

Procente:	Cl	11.74,	N 18.51.
Gef. »	»	13.74,	» 18.20.

Das Nitrat, $C_{16}H_{18}N_4 . HNO_3$, fällt auf Zusatz von Salpetersäure zur essigsauren Lösung der Base in weissen, körnigen Krystallen aus, die bei 115° unter Schmelzung sich zersetzen.

Analyse: Ber. Procente:	N	21.46.
Gef. »	»	21.28.

Es ist bemerkenswerth, dass in den anderen Reihen die Dihydrazidine stets mit 2 Molekülen Salzsäure oder Salpetersäure verbunden sind. Hier scheint die geringe Löslichkeit der basischen Salze Veranlassung zur Bildung derselben zu sein.

Dibenzyltriazol, $C_6H_5 . CH_2 . C \begin{array}{c} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N\text{-}N \diagup \end{array} C . CH_2 . C_6H_5$, kann durch kurzes Kochen des Dihydrazidins mit Eisessig dargestellt werden. Mit Wasser gefällt und aus verdünntem Spiritus umkrystallisirt bildet es farblose, bei 147° schmelzende Blätter, die leicht in Essigsäure, Alkohol, Benzol, schwer in Aether und Ligroïn sich lösen und bei hoher Temperatur sublimiren.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3$.

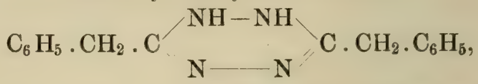
Procente:	C	77.11,	H 6.03,	N 16.86.
Gef. »	»	77.88,	» 6.79,	» 16.65.

Auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung erhält man die Silberverbindung $C_{16}H_{14}AgN_3$ als kaum krystallinischen, lichtbeständigen, bei ca. 170° sich zersetzenden Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: N 11.8.
Gef. » » 11.7.

Eigenthümlicher Weise ist es nicht möglich gewesen, das Triazol zu acetyliren.

Dibenzyl-dihydrotetrazin,

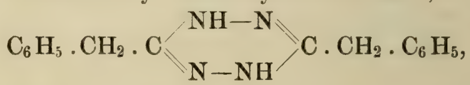


entsteht bei Anwendung stark überschüssigen Hydrazins und kann aus dem abgeschiedenen Rohproduct entweder durch heissen Weingeist oder durch Aceton ausgezogen werden. Aus mässig starkem Weingeist umkrystallisirt, bildet es schwach roth gefärbte Nadeln, die in frischem Zustande bei 158—160° schmelzen, beim Aufbewahren aber in Folge des Ueberganges in das schon bei 74° schmelzende Tetrazin den Schmelzpunkt erniedrigen, und leicht in Aceton, weniger leicht in kaltem Alkohol sich lösen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$.
Procente: C 72.73, H 6.06, N 21.21.
Gef. » » 72.50, » 6.52, » 21.05.

Es geht sehr leicht in das Isodihydrotetrazin über, so dass man bei der Acetylirung nicht sein Acetylderivat erhält, sondern das der Isoverbindung.

Dibenzyl-isodihydrotetrazin,



erhält man beim kurzen Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit Salzsäure. Gleichzeitig entsteht aber stets in Folge weitergehender Zersetzung das Hydrazid der Phenylessigsäure, $(C_6H_5CH_2.CO)_2N_2H_2$. Zur Darstellung des Isodihydrotetrazins und seiner Trennung vom Hydrazin hat sich das folgende Verfahren als geeignet herausgestellt. Man erhitzt das Dihydrotetrazin mit 10 Theilen 25-procentiger Salzsäure nur eben zum Aufkochen, bis die röthliche Farbe in Weiss übergegangen, verdünnt mit der gleichen Menge heissen Wassers und filtrirt heiss. Hierbei geht die entstandene Isoverbindung in das Filtrat und kann daraus durch Kaliumcarbonat gefällt werden, während das Hydrazid, welches in Salzsäure unlöslich ist, im Rückstande sich befindet.

Es bildet farblose Krystallkörner, die leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether und Ligroïn sich lösen und bei 162° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.26.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}N_4 . HCl$, scheidet sich theilweise aus dem oben erwähnten Filtrat beim Erkalten, ferner auf Zusatz von Salzsäure zu seiner wässrigen Lösung in weissen, körnigen Krystallen aus.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4.HCl$.

Procente: Cl 11.82, N 18.63.

Gef. » » 12.20, » 18.94.

Das Nitrat, $C_{16}H_{16}N_4 . HNO_3$, scheidet sich ab, wenn man zu in warmem Wasser vertheiltem Isodihydrotetrazin Salpetersäure bis zur klaren Lösung der Masse setzt und erkalten lässt. Es bildet derbe, bei 123° schmelzende, bei etwas höherer Temperatur sich zersetzende Prismen.

Analyse: Ber. Procente: N 21.41.

Gef. » » 21.67.

Die Diacetylverbindung, $C_{16}H_{14}N_4(C_2H_3O)_2$, entsteht sowohl beim Kochen des Dihydrotetrazins als auch des Isodihydrotetrazins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in etwas grau gefärbten, bei 93° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_4O_2$.

Procente: C 68.96, H 5.74, N 16.09.

Gef. » » 68.57, » 5.95, » 15.97.

Das neben dem Isodihydrotetrazin bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Dihydrotetrazin entstehende

Diphenylacethydrazid, $C_6H_5.CH_2.CO . NH . NH.CO.CH_2.C_6H_5$, krystallisirt aus Weingeist in weissen, bei 231° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 72.01, H 5.97, N 10.45.

Gef. » » 70.89, » 6.03, » 10.33.

Kocht man das Dibenzyldihydrotetrazin einige Zeit mit Salzsäure, so erhält man als Hauptproduct lediglich Phenylessigsäure.

Dibenzyltetrazin, $C_6H_5.CH_2.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N{=}N \diagdown}{\diagdown N{-}N \diagup}C.CH_2.C_6H_5$, das Oxydationsproduct des Dihydrotetrazins, erhält man stets als sehr langsam erstarrendes Oel, welches aus verdünntem Weingeist in langen, flachen, dünnen Prismen krystallisirt, leicht in Eisessig, Benzol, Aether, Alkohol, Aceton, schwer in Ligroïn löslich ist und bei 74° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4$.

Procente: C 73.28, H 5.34, N 21.38.

Gef. » » 72.45, » 6.24, » 21.26.

Der aus dem Mandelsäurenitril dargestellte Imidoäther,

$$C_6H_5 . CH(OH) . C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix},$$

liefert mit Hydrazin weder ein Mono- noch ein Di-Hydrazidin, sondern lediglich das Dihydrotetrazin, welches theilweise bei der Reaction zu leicht verharzendem und deshalb nicht in reinem Zustande dargestelltem Tetrazin sich oxydirt.

Di-oxybenzyldihydrotetrazin,

$$C_6H_5 . CH(OH) . C\begin{matrix}\diagup NH-NH \diagdown \\ \diagdown N---N \diagup\end{matrix}C . CH(OH) . C_6H_5,$$

wird in der Weise rein gewonnen, dass der aus Hydrazinsulfat, Kalilauge und Phenyloxacetimidoäther nach 2-tägigem Stehen abgeschiedene und gut abgesaugte Niederschlag mit Aceton ausgezogen, der Auszug nach Verjagung des Acetons zur Entfernung von harzigem Tetrazin mit Benzol gewaschen und aus Weingeist mehrmals umkrystallisirt wird. Es bildet gelbliche, bei 193° schmelzende, kaum in Wasser, Benzol und Aether, ziemlich leicht in heissem Alkohol lösliche Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$.

	Procente:	C 64.86,	H 5.40,	N 18.92.
Gef.	»	» 65.27, 65.24,	» 6.00, 5.45,	» 18.90, 18.94.

Durch Salzsäure wird es schon beim Aufkochen tiefgreifend so zersetzt, dass nur Bittermandelöl und salzsaures Hydrazin erhalten werden konnten, nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{16}N_4O_2 + 4\,H_2O = 2\,C_7H_6O + 2\,CH_2O_2 + 2\,N_2H_4.$$

Das Isodihydrotetrazin konnte nicht erhalten werden. Beim Kochen des Dihydrotetrazins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht sogleich die

Tetraacetylverbindung, $C_{16}H_{12}N_4O_2(C_2H_3O)_4$, welche, mit Wasser gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt, bei 203° schmelzende farblose, körnige Krystalle bildet.

Analyse: Ber. Procente: N 12.06.

Gef. » » 12.40.

338. Carl Kjellin: Zur Kenntniss der β-substituirten Hydroxylamine.

I. Ueber die beiden β-Propylhydroxylamine.

Isopropyl-*m*-nitroisobenzaldoxim,

$$NO_2.C_6H_4.CH \overset{}{—} N.CH(CH_3)_2$$
$$\diagdown\,\diagup$$
$$O$$

Reines *m*-Nitrobenz-synaldoxim wurde in gewöhnlicher Weise mit Isopropyljodid oder Isopropylbromid alkylirt. Das Jodid reagirt schon in der Kälte, das Bromid erst in der Hitze. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückgebliebene, braun gefärbte, schmierige Masse auf Thon ausgepresst, dann mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Man erhält auf diese Weise in wenig befriedigender Ausbeute kleine, schöne, gelbe Prismen vom Schmp. 138°, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und heissem Benzol. Die ätherische Lösung giebt mit Salzsäuregas einen weissen Niederschlag, wodurch sich der Körper als Stickstoffäther charakterisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_3N_2$.

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.47.

β-Isopropylhydroxylamin, $(CH_3)_2CH.NH.OH$.

Der eben beschriebene Ester wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure gespalten, was sehr leicht geschieht. Die Lösung, zur vollständigen Entfernung von Nitrobenzaldehyd mit Aether extrahirt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruchs eingedampft, hinterlässt das Chlorhydrat als ein gelbes Oel, welches nach längerem Stehen im Exsiccator zu farblosen, äusserst hygroskopischen Krystallnadeln erstarrt. Aus einer wässrigen Lösung erhält man auch beim Eintrocknen im Exsiccator schön ausgebildete Prismen. Der Schmp. liegt nicht ganz scharf bei 55°.

Analyse: Ber. für $C_3H_{10}NOCl$.

Procente: Cl 31.53.

Gef. » » 31.30, 31.31.

Aus dem Chlorhydrat stellt man die freie Base dar durch Zerlegen mit etwas weniger, als der berechneten Menge Natrium, in absolutem Methylalkohol gelöst. Die von Kochsalz abfiltrirte Lösung wird in einen Fractionirkolben mit langem Hals gebracht, und der Alkohol im Vacuum bei niedrigem Druck entfernt. Ist dies geschehen, so erhitzt man im Wasserbad auf 40° (25 mm Druck), bei welcher Temperatur die freie Base anfängt zu sublimiren; sie setzt sich hierbei im Kolbenhals, welchen man zweckmässig etwas abkühlt, in mehreren Centimeter langen, weissen, seideglänzenden Nadeln ab.

Die freie Base schmilzt bei 87° und ist im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, dagegen schwer in Benzol und Aether. Aus heissem Ligroïn, worin sie sich jedenfalls sehr spärlich löst, wurden schön ausgebildete Prismen erhalten.

An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und beim Aufbewahren im offenen Gefäss verflüchtigt sie sich bald. Bei starkem Erhitzen tritt Zersetzung unter Verkohlen ein. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung sehr kräftig.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode ergab:

Berechnetes Molekulargewicht 75, gefundenes 73.

Isopropyloxyharnstoff, $C_3H_7 . (OH) . N . CO . NH_2$.

Entsteht beim Zusatz einer concentrirten Kaliumcyanatlösung zu einer stark abgekühlten Lösung von Isopropylhydroxylamin in wenig Methylalkohol. Man setzt Aether hinzu, filtrirt vom Kochsalz und dampft bei gelinder Temperatur bis zu beginnender Gasentwickelung auf dem Wasserbade ein und trocknet dann im Exsiccator. Aus Wasser oder Alkohol, worin der Harnstoff äusserst leicht löslich ist, krystallisirt er in breiten Nadeln, welche unter beginnender Zersetzung bei 104—106° schmelzen. In Aether sind dieselben unlöslich. Mit $FeCl_3$ geben sie eine sehr schöne, rothstichige, blaue Färbung.

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 23.73.

Gef. » » 24.14.

Normalpropyl-*m*-nitroisobenzaldoxim,

$$NO_2 . C_6H_4 . CH \overset{\quad}{—} N . C_3H_7$$
$$\diagdown O \diagup$$

Die Darstellung und Reinigung ist dieselbe wie bei der entsprechenden Isopropylverbindung. Die Ausbeute ist aber hier eine sehr geringe.

Der Ester bildet kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 65°, ist äusserst löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Die ätherische Lösung giebt mit trockner Salzsäure einen Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_3N_2$.

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.18.

Normalpropylhydroxylamin, $C_3H_7 . NH . OH$.

Das Chlorhydrat erhält man durch Spalten des Oximesters als ein gelbes, weder in der Kältemischung noch bei längerem Stehen erstarrendes Oel.

Wegen der Leichtlöslichkeit der freien Base in Aether ist die Isolirung derselben sehr einfach[1]). Man löst das Chlorhydrat in wenig Wasser auf, giebt Pottasche im Ueberschuss hinzu und extrahirt den Brei mit Aether. Beim Abdunsten des Aethers im Vacuum erhält man das wasserfreie Normalpropylhydroxylamin in Form von weissen Nadeln, welche unzersetzt etwas unscharf bei 46° schmelzen.

Die Verbindung ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, leicht löslich, reagirt basisch und wirkt auf die Fehling'sche Lösung stark reducirend ein. Wie die Isoverbindung ist sie sehr flüchtig und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verkohlen.

n-Propyl-allyl-oxythioharnstoff, $C_3H_7.(OH).N.CS.NH.C_3H_5$.

Wird aus dem Hydroxylamin und Allylsenföl in Gestalt von bei 53—54° schmelzenden Nadeln erhalten. Dieselben geben mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2OS$.

Procente: S 18.62.

Gef. » » 18.92.

II. Ueber die Spaltung der β-Aethylhydroxylamine mit Salzsäure im Rohr.

Schon vor 4 Jahren habe ich gefunden[2]), dass bei der Spaltung von β-Methyl- und β-Aethyl-Hydroxylamin mit Salzsäure im Rohr bei 200° in reichlicher Menge Ammoniak entsteht, und ich sprach damals die Vermuthung aus, dass die Spaltung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$R.CH_2.NH.OH = R.COH + H_3N.$$

Eine Beobachtung von Lossen[3]), die scheinbar in Widerspruch mit der meinigen steht, hat mich veranlasst, den Spaltungsvorgang etwas gründlicher zu studiren.

Der genannte Forscher erhielt durch Aethyliren von α-Aethylhydroxylamin ($NH_2.OC_2H_5$) einen Körper, welcher die Zusammensetzung $C_2H_5NHOC_2H_5$ besass. Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure im Rohr auf 170° entwich beim Oeffnen des Rohres ein mit grüner Flamme brennendes Gas. Wenn dasselbe nun wirklich Aethylchlorid war, wie Lossen vermuthete, sollte jetzt wenigstens theilweise β-Aethylhydroxylamin im Rohr vorhanden sein[4]). Als er dasselbe weiter auf 210° erhitzte, erhielt er, neben verkohlter Substanz, eine schmierige Masse, welche kein Ammoniak enthielt, dagegen Aethyl-

[1]) Diese Methode ist auch zur Darstellung von kleinen Mengen wasserfreien Methylhydroxylamins verwendbar.

[2]) Diese Berichte **26**, 2380. [3]) Ann. d. Chem. **252**, 238.

[4]) Behrend und Leuchs, Ann. d. Chem. **257**, 213.

amin, wie aus der Analyse des daraus gewonnenen Platindoppelsalzes hervorging. Die Spaltung ist mithin in anderer Weise verlaufen, als man wohl erwarten könnte.

Hr. Professor Lossen hat nun brieflich folgende Zersetzungsgleichung für sein α-Diäthylhydroxylamin vorgeschlagen:

$$C_2H_5N.H.OC_2H_5 = C_2H_5.NH_2 + CH_3.COH.$$

Dieselbe erklärt, warum nicht Ammoniak entstanden ist, und gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, weil sie mit der bei dem Hydroxamsäureester $C_6H_5C.(OH).NOC_2H_5$ beobachteten Spaltung in Aldehyd und Hydroxamsäure analog ist.

Ich habe die Versuche in folgender Weise angeordnet: das betreffende Hydroxylamin, von welchem 1 bis 2 g zur Verwendung kamen, wurde mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure 3 Stunden lang auf 210—220° erhitzt. Die Menge des gebildeten Ammoniaks wurde nach dem Abdestilliren mit Natronlauge titrimetrisch bestimmt.

β-Methylhydroxylamin. Von der Reinheit des angewandten Präparates habe ich mich zuerst durch eine Chlorbestimmung überzeugt.

Analyse: Ber. für $CH_3.NH_2O.HCl$.

Procente: Cl 42.17.
Gef. » » 42.08.

Beim Oeffnen des Rohres, in welchem etwas Druck vorhanden war, traten stechende, aber in verdünntem Zustande aromatisch riechende Dämpfe auf. Der Inhalt war nur etwas bräunlich gefärbt.

Analyse: Ber. für CH_6NOCl.

Procente: H_3N 20.38.
Gef. » » 18.78.

Die Analyse des Platindoppelsalzes gab:

Analyse: Ber. für Am_2PtCl_6.

Procente: Pt 43.86.
Gef. » » 43.86.

Durch mikroskopische Untersuchung des Platinsalzes konnten auch nicht spurenweise die charakteristischen Krystalle von $(CH_3NH_3)_2PtCl_6$ nachgewiesen werden.

β-Aethylhydroxylamin. Aethylamin war nicht entstanden, der Röhreninhalt theilweise verkohlt.

Analyse: Ber. für Am_2PtCl_6.

Procente: Pt 43.86.
Gef. » » 43.66.

β-Benzylhydroxylamin. Das Benzylhydroxylamin wurde zuerst analysirt.

Analyse: Ber. für $C_7H_7.NH_2O.HCl$.

Procente: Cl 22.01.
Gef. » » 21.87.

Im Rohr war Druck vorhanden. Der Inhalt war stark verkohlt. Es waren reichliche Mengen von Benzoësäure entstanden. Benzylamin war nicht gebildet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}NOCl$.

Procente: H_3N 10.66.

Gef. » » 7.48.

Bei einem Rohr, das nur zwei Stunden auf 190° erhitzt war, roch der Inhalt intensiv nach Benzaldehyd.

β-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin. Es war keine andere Base als Ammoniak entstanden.

β-Isopropylhydroxylamin. Da ich unter den Spaltungsproducten des Methyl- und Aethyl-Hydroxylamins den vermutheten Aldehyd nicht, wenigstens nicht mit Sicherheit, nachweisen konnte, stellte ich mir das oben beschriebene Isopropylhydroxylamin dar, in der Hoffnung, Aceton, welches hier statt Aldehyd entstehen sollte, nachweisen zu können.

$$(CH_3)_2CH.NH.OH \longrightarrow (CH_3)_2CO + H_3N.$$

Dies gelang mir zwar nicht, dagegen erhielt ich unzweifelhaft das Condensationsproduct desselben, das Mesityloxyd.

Der Röhreninhalt war stark verkohlt und besass einen angenehmen Geruch. Es war Druck vorhanden. Isopropylamin war, wie durch die mikroskopische Untersuchung des Platindoppelsalzes nachgewiesen wurde, nicht entstanden.

Analyse: Ber. für $C_3H_{10}NOCl$.

Procente: NH_3 15.25.

Gef. » » 11.27.

Beim Destilliren des Spaltungsproducts mit Natronlauge gingen mit den Ammoniakdämpfen in geringen Mengen in Wasser unlösliche Oeltropfen von ausgesprochenem pfefferminzartigem Geruch über. Dass in denselben Mesityloxyd vorlag, ist wohl kaum anzuzweifeln. Dagegen erhielt ich, als ich das Chlorhydrat des Propylhydroxylamins der trocknen Destillation unterwarf, in reichlicher Menge Aceton, welches durch Ueberführung in Acetoxim näher charakterisirt wurde. Aus dem kohligen Rückstand wurde von Wasser nur Ammoniumchlorid ausgezogen.

Wie aus obigen Versuchen wohl hervorgeht, zerfallen die β-Monoalkylhydroxylamine, unter den gegebenen Bedingungen, hauptsächlich nach der Gleichung:

$$RR_1CH.NH.OH \longrightarrow RR_1CO + H_3N,$$

aber keineswegs quantitativ. Bei Methylhydroxylamin, wo kein Verkohlen eingetreten war, nähert sich zwar die erhaltene Menge Ammoniak der berechneten, weicht aber in anderen Fällen bedeutend davon ab.

Würzburg, den 27. Juli 1897.

339. Carl Kjellin und K. G. Kuylenstjerna: Ueber eine neue Bildungsweise der Bisnitrosylbenzyle.

Die von Behrend[1]) und seinen Mitarbeitern, theils durch Oxydation von β-Benzylhydroxylamin, theils auch durch Zersetzung der Nitrosoverbindungen von β-Benzylhydroxylaminen unter passenden Bedingungen erhaltenen Bisnitrosylbenzyle, lassen sich, wie wir gefunden haben, durch Einwirkung von Bromwasser auf die wässrige Lösung der Chlorhydrate der β-Benzylhydroxylamine auf sehr einfache Weise darstellen.

Ausser den Bisnitrosylen entstehen hierbei auch noch Oxime und der ganze Reactionsvorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt

$$(x + y) R.CH_2.NH.OH + (x + y) Br_2 = \frac{x}{2} (R.CH_2 NO)_2 + y R.CH : N.OH + 2(x + y) HBr.$$

Wie Brom wirkt im Allgemeinen auch Chlor. Dass in erster Hand das Halogen an Stickstoff substituirend eintritt: $R.CH_2.NH.OH + h_2 = R.CH_2.Nh.OH$ (h = Halogen), ist wohl anzunehmen, und es ist uns sogar in einem Fall gelungen, wenn auch nur in unreinem Zustande, ein wohl als solches zu betrachtendes Zwischenproduct zu fassen.

Chlor und β-Benzylhydroxylamin.

Leitet man in eine gut abgekühlte wässrige Lösung des β-Benzylhydroxylamins oder dessen Chlorhydrats Chlor ein, so scheiden sich bald leichte, unter dem Mikroskop aus kleinen Säulen bestehende, grünlich gefärbte Flocken aus. Bei zu langem Einleiten, oder wenn man nicht für die nöthige Abkühlung sorgt, bilden sich auch gelbe Oeltropfen.

Nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Abpressen auf einer Thonplatte und Trocknen im Exsiccator, erhält man ein weisses Pulver, das sich als stark chlorhaltig erwies und unscharf bei etwa 73° in eine, an den Wänden des Schmelzrohres haftende schmierige Masse verwandelt wird, welche bei 110° unter gleichzeitiger Zersetzung schmilzt. Das Anfangs absolut trockene Pulver verwandelt sich beim Aufbewahren bald in ein dunkel gefärbtes Oel.

In Wasser ist der chlorhaltige Körper unlöslich und beim Kochen damit entwickeln sich stechende Dämpfe, die gleichzeitig nach Benzaldehyd und Benzylchlorid riechen. Salzsäure spaltete beim Kochen Hydroxylamin ab. In heissem Methylalkohol löst er sich ziemlich

---

[1]) Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 212, 221, 347; Behrend und Nissen, Ann. d. Chem. 269, 398.

leicht auf und beim Abkühlen erhält man kleine, chlorfreie Krystalle, welche bei 128—129° schmelzen. Der grösste Theil der Substanz war aber in Benzaldoxim verwandelt. Aus Chloroform, worin er sich leicht unter Chlorwasserstoffabspaltung auflöst, wurde ebenfalls, nebst etwas Oel, welches ausser Benzaldoxim auch ein indifferentes Oel enthielt, dieselbe bei 129° schmelzende Verbindung erhalten, welche sich als identisch mit dem Bisnitrosylbenzyl Behrends[1]) erwies. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $(C_6H_5 . CH_2NO)_2$.
Procente: N 11.57.
Gef. » » 11.40.

Die Zusammensetzung des chlorhaltigen Körpers ist eine wechselnde. Von den zahlreichen, ausgeführten Analysen führen wir nur folgende an:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . CH_2 . N . (Cl) . OH$.
Procente: N 8.92, Cl 22.36.
Gef. » » 10.11, » 9.98, 8.32.

$(C_6H_5 . CH_2NO)_2$ verlangt 11.57 pCt. Stickstoff.

Es besteht also wohl aus einem Gemisch von Bisnitrosylbenzyl und β-Benzylchlorhydroxylamin, welche letztere Verbindung beim Lösen in Chloroform theils in Bisnitrosyl und theils in Benzaldoxim überging. (Das gleichzeitige Entstehen eines indifferenten Oels erklärt sich dadurch, dass die Lösung des Bisnitrosylbenzyls in Chloroform, bei der Einwirkung von Salzsäure eben in ein solches übergeht.)

Darstellung von Bisnitrosylbenzyl.

Um diesen Körper nach unserer Methode zu gewinnen, verfährt man in folgender Weise. Zu dem in etwa 50 Theilen Wasser gelösten Chlorhydrat des β-Benzylhydroxylamins, setzt man in kleinen Portionen und unter stetigem Umrühren Bromwasser hinzu, bis dasselbe im geringen Ueberschuss vorhanden ist. Das Bisnitrosyl scheidet sich als ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Aether absolut rein ist. Ausbeute gut.

Bisnitrosyl-*p*-nitrobenzyl.

Diese von Behrend und König[2]) entdeckte Verbindung wird in derselben Weise, wie das Bisnitrosylbenzyl durch Fällung des *p*-Nitrobenzylhydroxylaminchlorhydrats mit Bromwasser dargestellt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch von *p*-Nitrobenzaldoxim und Bisnitrosylnitrobenzyl. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether ist das Bisnitrosyl rein. Ausbeute wenigstens 60 pCt. der Theorie.

---

[1]) Behrend und König, Ann. d. Chem. **263**, 216.

[2]) Ann. d. Chem. **263**, 346.

Aus dem Gemisch von Alkohol und Aether wird durch Abdampfen fast reines *p*-Nitrobenzaldoxim gewonnen, und aus dem wässrigen Filtrat kann noch eine kleine Menge Oxim durch Aether ausgezogen werden.

p-Brombenzylisobenzaldoxim, $C_6H_5.CH—N.CH_2.C_6H_4Br$.
$\diagdown\diagup$
O

Synbenzaldoxim wird in gewönlicher Weise, unter Benutzung von *p*-Brombenzylbromid, welches heiss gelöst wird, alkylirt. Wenn eine herausgenommene Probe kaum mehr nach Brombenzylbromid riecht, was nach kurzer Zeit der Fall ist, wird viel Wasser hinzugegeben, wobei die theoretische Menge Oximester ausfällt. Dieselbe enthält oft ziemlich viel Sauerstoffester beigemengt, welcher sehr leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin er, im Gegensatz zu dem Stickstoffester, auch in der Kälte leicht löslich ist, entfernt werden kann.

Grosse, schiefwinkelige Tafeln vom Schmp. 128°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NOBr$.
Procente: Br 27.58.
Gef. » » 27.72.

p-Brombenzylhydroxylamin, $BrC_6H_4.CH_2.NH.OH$.

Das Spalten des Brombenzylisobenzaldoxims geht, wegen der Schwerlöslichkeit dieses Esters in Salzsäure, etwas langsam. Man nimmt etwa die 15-fache Menge concentrirter Salzsäure und kocht bis alle Oeltropfen verschwunden sind. Die völlig ungefärbte Lösung scheidet beim Abkühlen das Chlorhydrat der Base in kleinen, glänzenden Blättchen ab, die ohne weitere Behandlung rein sind. Sie schmelzen unscharf unter Zusetzung bei 188°.

Analyse: Ber. für $C_7H_9BrNOCl$.
Procente: Cl 15.02.
Gef. » » 14.81.

Die freie Base wurde aus dem Chlorhydrat durch Anrühren mit Sodalösung als ein weisses Pulver gewonnen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol und heissem Benzol und krystallisirt aus letzterem in kleinen Nadeln, welche unscharf bei 85° schmelzen.

Bisnitrosyl-*p*-brombenzyl, $(BrC_6H_4.CH_2NO)_2$.

Das Bisnitrosyl-*p*-brombenzyl fällt, mit ungefähr der gleichen Menge *p*-Brombenzaldoxim gemischt, beim Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des Hydroxylamins, aus. Das mit Wasser und Aether gewaschene Rohproduct ist ganz rein.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform werden sehr schöne, flächenreiche, wasserhelle, kurze Prismen erhalten, welche unter Zersetzung, nicht ganz scharf bei 137—138° schmelzen. In Alkohol, Benzol und Aether sind sie äusserst wenig löslich, lösen sich aber in 13 Theilen kochenden Chloroforms.

Durch längeres Kochen mit Alkohol spaltet sich das Bisnitrosyl in zwei Molekeln Oxim, dagegen wird es durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und mit Natronlauge nur sehr allmählich angegriffen. Durch mehrtägiges Stehen mit 10-procentiger Natronlauge wird es, aber nur, wenn es sehr fein zerrieben ist, unter Oximspaltung aufgelöst, und zwar entsteht dabei ein Gemisch von einem hochschmelzenden und einem tiefer schmelzenden Oxim. Das hochschmelzende, ohne weiteres als Syn-configuration zu bezeichnen, wird nach starkem Verdünnen der erhaltenen alkalischen Lösung durch Kohlensäure ausgefällt, und aus der Lösung kann nachher Anti-oxim ausgezogen werden. Neutralisirt man statt mit Kohlensäure mit einer Mineralsäure, fällt natürlich nur Anti-oxim aus.

Viel vortheilhafter, als mit wässriger Natronlauge wird die Spaltung mit einer methylalkoholischen Natriumlösung ausgeführt, und zwar in der Weise, dass man auf 1 Gramm-Molekül Bisnitrosyl-*p*-brombenzyl 4 Gramm-Atome Natrium nimmt und gelinde erwärmt, wobei die Auflösung leicht und normal vor sich geht.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2Br_2O_2$.

Procente:	C 42.00,	H 3.0,	Br 40.00.
Gef. »	» 47.71,	» 3,1,	» 39.93.

p-Brombenz-syn-aldoxim, $BrC_6H_5.CH$ / $N.OH$

Bequemer und in reinerem Zustande, als nach oben angegebener Methode erhält man das Syn-oxim aus dem entsprechenden Anti-oxim, welches sich genau in derselben Weise wie alle anderen aromatischen Anti-oxime, in Syn-oxim umlagern lässt.

Durch Umkrystallisiren aus Essigester, worin es in der Hitze leicht löslich ist, werden breite, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 157° erhalten. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Benzol und Aether.

Analyse: Ber. für $BrC_6H_4.CH:N.OH$.

Procente:	C 42.00,	H 3.00,	Br 40.00.
Gef. »	» 42.03,	» 2.80,	» 39.98.

p-Brombenz-anti-aldoxim, $BrC_6H_4.CH$ / $HO.N$

Fällt, wie angegeben ist, beim Ansäuern der alkalischen Auflösung des Bisnitrosyl-*p*-brombenzyls aus.

Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, bildet das Oxim farblose Nadeln, welche bei 108° schmelzen und in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, äusserst leicht löslich ist.

Analyse: Ber. für $BrC_6H_4.CH:N.OH$.

Procente: N 7.00.

Gef. » » 7.31.

Bisnitrosyl-*o*-nitrobenzyl, $(NO_2.C_6H_4.CH_2NO)_2$.

Die Darstellungsmethode aus *o*-Nitrobenzylhydroxylamin[1]) ist dieselbe wie bei den schon beschriebenen Bisnitrosylverbindungen.

Das mit Alkohol und Aether gewaschene Rohproduct bildet ein fast weisses Pulver, welches unter Zersetzung bei 141° schmilzt. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. Aus heissem Chloroform, welches es auch nur äusserst spärlich aufnimmt, scheiden sich beim Erkalten kleine, gelbliche Blättchen aus.

Das Bisnitrosylnitrobenzyl wird von kochender Salzsäure nur sehr allmählich in Aldehyd und Hydroxylamin gespalten. Von wässriger Natronlauge wird es auch nicht allzuschnell angegriffen, ist aber gegen dieses Agens bedeutend weniger widerstandsfähig, als die entsprechende *p*-Bromverbindung.

1 Gramm-Molekel des Körpers wurde mit einer alkoholischen Lösung von 1 Gramm-Molekel Natrium erwärmt, wobei sich bald alles mit gelbrother Farbe auflöste, und nach dem Abkühlen mit der berechneten Menge Methyljodid versetzt. Als Reactionsproduct resultirte ein Gemisch der beiden von H. Goldschmidt und Rietschoten[2]) dargestellten Ester.

$o.NO_2.C_6H_4.CH—N.CH_3$ (CH und N durch O verbrückt)	$NO_2.C_6H_4.CH$ ⁚ $CH_3O.N$
Schmelzpunkt 92°.	Schmelzpunkt 58°.

Isoximester war in überwiegender Menge enstanden.

Analyse: Ber. für $(NO_2.C_6H_4.CH_2NO)_2$.

Procente: N 16.86.

Gef. » » 17.13, 17.13.

Würzburg und Stockholm, Mitte Juli 1897.

---

[1]) Kjellin und Kuylenstjerna, diese Berichte **30**, 517.

[2]) Diese Berichte **26**, 2100.

340. L. Balbiano: Ueber die Constitution der Camphersäure.

(Eingegangen am 24. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In vorliegender Abhandlung will ich über einige neue, mit der durch Oxydation der Camphersäure erhaltenen Säure $C_8H_{12}O_5$ angestellte Versuche berichten.

Vor Allem versuchte ich die Einwirkung des Essigsäureanhydrids; es handelte sich darum zu sehen, ob meine Säure sich der Lävulinsäure ähnlich verhält, in welchem Falle man ihr die von Bredt[1]) für letztere vorgeschlagene lactonartige Constitution ertheilen müsste. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt: 5 g Säure $C_8H_{12}O_5$ wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 8—10 Stunden lang im Einschlussrohre in einem stark kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid wurden im Vacuum abdestillirt; es hinterblieb eine zähflüssige, leicht gelb gefärbte Masse, welche beim Erkalten colophoniumartig erstarrte. Diese Masse löst sich leicht und vollständig in heissem Chloroform; durch Zusatz des gleichen Volums Petroleumäther (80—100°) fällt sie ölartig aus; lange Zeit im Heisswasserschranke getrocknet wird sie zu einer festen, amorphen Substanz.

Es gelang mir nicht, sie in reinem Zustande und krystallisirt zu erhalten; ich konnte jedoch beweisen, dass diese Substanz das Anhydrid der Säure $C_8H_{12}O_5$ ist.

Um mich vor Allem zu überzeugen, dass die Erhitzung keine Transposition der Kohlenstoffatome bewirkt hatte, behandelte ich einen Theil der Substanz mit Wasser, welches dieselbe langsam und mit Mühe löst. Das Auflösen wurde gefördert durch Zusatz der theoretischen Menge Natriumhydrat, so dass die Lösung vollständig neutral reagirte, dann wurde sie mit einem kleinen Ueberschusse 30-procentiger Calciumchloridlösung erhitzt. Es schied sich das charakteristische Calciumsalz $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$ aus.

Analyse: Ber. Procente:	H_2O 13.74,	Ca 17.69.
Gef. » »	13.66,	» 17.74.

Die übriggebliebene Substanz löste ich in heissem Benzin und zur Lösung fügte ich einen leichten Ueberschuss an β-Naphtylamin, liess sie am Rückflusskühler eine halbe Stunde kochen, verdünnte die Masse mit 5—6 Volum. Aether und extrahirte den Ueberschuss an Naphtylamin mit verdünnter Salzsäure. Der ätherische Extract wurde erst mit Wasser gewaschen, sodann wiederholt mit 30-procentiger Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt, endlich diese Lösung von Aether befreit und mit einem kleinen Ueberschuss an Salzsäure angesäuert. Dadurch wird eine weisse Substanz in krystallinischen Flocken

[1]) Ann. d. Chem. **236**, 225; **256**, 314.

ausgefällt, welche auf dem Filter mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chloride gewaschen, aus verdünntem kochendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_4$.

Procente: C 69.00, H 6.07, N 4.47.
Gef. » » 69.13, » 6.34, » 4.40.

Die Substanz ist in Alkalicarbonaten löslich, in Säuren dagegen unlöslich; sie ist daher die vom Anhydride der Säure $C_8H_{12}O_5$ abstammende β-Naphtilsäure. Somit erkläre ich die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf folgende Weise:

$$C_6H_{10}O<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + (C_2H_3O)_2O = 2C_2H_4O_2 + C_6H_{10}O<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$$

und weiter

$$C_6H_{10}O<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + H_2N.C_{10}H_7 = C_6H_{10}O<\begin{matrix}CO.NHC_{10}H_7\\COOH\end{matrix}.$$

Die Naphtilsäure krystallisirt aus wässrigem Alkohol in schönen, weissen, sich fett anfühlenden Blättchen; im Glasröhrchen erhitzt, schmelzen sie unter Zersetzung bei 178°, fangen aber schon bei 168° an zusammenzusintern.

Auf 180° erhitzt, verliert die Säure Wasser und verwandelt sich in das entsprechende Naphtylimid; bisher ist es mir nur gelungen, es im harzigen Zustande zu erhalten, sodass ich es nicht analysirt habe.

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren.

Die Säure $C_8H_{12}O_5$ blieb, trotz 12 Stunden langem Erhitzen auf 130—140° mit wässriger Salzsäure (d = 1.19) im Einschlussrohre unverändert.

Wässrige Bromwasserstoffsäure (d = 1.50) ergab unter denselben Umständen Trimethylbernsteinsäure und Kohlenoxyd. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

5 g Säure $C_8H_{12}O_5$ wurden mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure d = 1.50 in einem vorher mit einer guten Quecksilberluftpumpe evacuirten Einschlussrohre 12 Stunden lang auf 120—140° erhitzt. Das Rohr wurde so geöffnet, dass die entweichenden Gase aufgefangen werden konnten. Das Kohlenoxyd wurde an der charakteristischen blauen Flamme, mit der es verbrannte, erkannt. In der Röhre hatte sich eine schön krystallisirte Säure ausgeschieden; diese zeigte, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 147—148° wie die Trimethylbernsteinsäure.

Die Analyse bewies diese Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.

Procente: C 52.50, H 7.50.
Gef. » » 52.57, » 7.65.

Aus 5 g Säure $C_8H_{12}O_5$ erhielt ich 2.5 g Trimethylbernsteinsäure; in der Bromwasserstoffsäurelösung hinterblieb die unangegriffene Säure $C_8H_{12}O_5$, welche mit Aether extrahirt und als Calciumsalz analysirt wurde.

Besonders wichtig ist die Einwirkung der Blausäure, da die Blausäureaddition noch die das Acetoncarbonyl am besten charakterisirende Reaction ist. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

5 g Säure $C_8H_{12}O_5$ wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 1.782 g chemisch reinem Kaliumcyanid, in 5 ccm Wasser gelöst, versetzt. Diese Mengen stehen im Verhältnisse der Molekulargewichte.

Beim Mengen beider Lösungen beobachtet man eine leichte Erwärmung. Das Gemisch wurde 24 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nachdem sich so keine Veränderung gezeigt hatte, gab man langsam, unter Abkühlen, 25 ccm Salzsäure, von dem jedes Cubikcentimeter 0.04 g Säure enthielt, nämlich die zur Umwandlung des ganzen Cyanides in Chlorid nöthige Menge, hinzu. Binnen 8 Tagen liess sich an der in einer verschlossenen Flasche verwahrten Flüssigkeit keine Veränderung wahrnehmen, ausser einer kaum sichtbaren gelblichen Färbung. Der Flascheninhalt wurde alsdann in einen Kolben gegossen, gut nachgespült und abdestillirt, wobei man circa die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auffing.

Die mit einem bekannten Bruchtheile der Flüssigkeit ausgeführte Blausäurebestimmung ergab im Destillate 0.695 g Blausäure, während 1.732 g Cyankali 0.718 g Säure hätten geben sollen. Die im Destillationskolben verbliebene Flüssigkeit wurde genau mit Natriumhydrat gesättigt und die Lösung mit 30-procentiger Calciumchloridlösung behandelt. Es schied sich das charakteristische Salz $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$ aus.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 13.74, Ca 17.69.
Gef. » » 13.61, » 17.85.

Die concentrirten Mutterlaugen lieferten noch eine kleine Menge desselben Salzes.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 13.74, Ca 17.69.
Gef. » » 13.55, » 17.95.

Im Ganzen wurden 5.9 g des trockenen Salzes, entsprechend 4.9 g Säure $C_8H_{12}O_5$ erhalten. Somit ist bewiesen, dass unter den beschriebenen Umständen sich keine Blausäure addirt hat.

Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors.

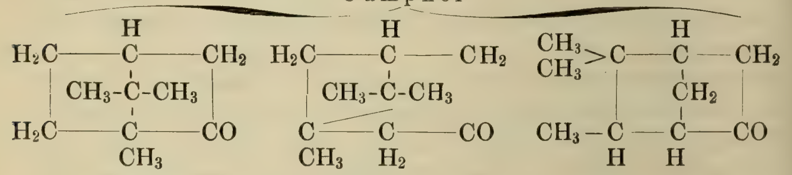
Die Säure $C_8H_{12}O_5$ wurde in Phosphortrichlorid gelöst; auf die Lösung liess man einen starken Ueberschuss an Phosphorpentachlorid einwirken und kühlte das Reactionsproduct mit Eis. Da ich die Versuchsbedingungen erst in einer späteren Abhandlung mittheilen werde, soll hier nur angedeutet werden, dass das Reactionsproduct aus viel unveränderter Säure und wenig Trimethylbernsteinsäure besteht. Phosphorpentabromid verhielt sich ähnlich beim Einwirken auf eine Lösung von $C_8H_{12}O_5$ in Phosphortribromid. Nur war in diesem Falle die Menge der Trimethylbernsteinsäure vorherrschend, und es wurden

nur kleine Mengen unveränderter Säure erhalten. In keinem Falle konnte ein Halogenderivat der Säure $C_8H_{12}O_5$ isolirt werden.

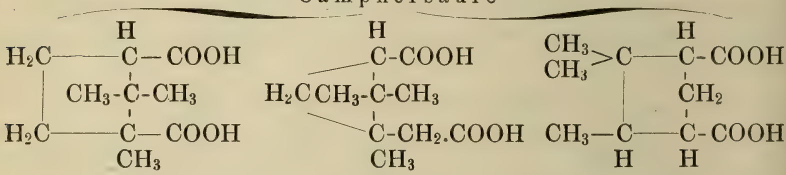
Schlussfolgerungen.

Die zur Erklärung des Verhaltens und der vielfachen Umwandlungen des Camphers und der Camphersäure vorgeschlagenen Constitutionsformeln sind zahlreich (26), und es ist hier nicht zulässig, sie sämmtlich anzuführen, besonders da ein vollständiges und kritisches Verzeichniss derselben bis zum Jahre 1895 sich in der Abhandlung von Ossian Aschan »Structur und stereochemische Studien in der Camphergruppe« (Acta societatis scientiarum fennicae T. XXI) befindet. Die Formeln der Camphersäure, welche in den letzten Jahren besonders von den Chemikern in Betracht gezogen worden sind, und über welche in der nächsten deutschen Naturforscher-Versammlung in Braunschweig die lebhafteste Besprechung stattfinden wird, sind die von Bredt[1]), Tiemannn[2]) und Wagner[3]).

Campher



Camphersäure



Bredt Wagner Tiemann

Es sei mir nun gestattet, meine seit vier Jahren unternommenen Studien über den Abbau der Camphersäure durch gelinde Oxydation hier zusammenzufassen. Ich sehe es umsomehr als meine Pflicht an, da Wagner seine Formel vorgeschlagen hat, um die von mir durch Oxydation der Camphersäure erzielten Resultate mit den anderen Producten der Oxydation des Camphers, wie die Camphoron- und Campban-Säure, in Einklang zu bringen.

Nach einer Reihe von Versuchen[4]) stellte ich fest, dass das Hauptproduct der Oxydation der Camphersäure durch Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur eine Säure $C_8H_{12}O_5$ ist[5]); es entstehen ausserdem kleine Mengen Camphoron-, Camphan-, Trimethylbernstein-

[1]) Diese Berichte **27**, 2091. [2]) Diese Berichte **28**, 1087.

[3]) Bulletin soc. chim. de Paris T. **16**, Ser. 3a, p. 1839.

[4]) Rendic. Acc. Lincei **1892**. [5]) Rendic. Acc. Lincei **1893**.

Säure, sowie anderer nicht gut charakterisirter Säuren. Selbstverständlich schenkte ich meine ganze Aufmerksamkeit der Hauptsubstanz der Reactionsproducte, welche 27—28 pCt. der zur Oxydation verwendeten Camphersäure darstellt. Die erste Reaction, welche mich zur Erkennung der Constitution dieser neuen Substanz führte, war die Reduction mittels Jodwasserstoffsäure. Durch diese Reaction entstehen zwei Säuren; $C_8H_{14}O_4$ und $C_8H_{12}O_4$; erstere ergab, mit Chromsäure oxydirt, die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure[1]):

$$COOH\,.\,CH_2\,.\,C(CH_3)_2\,.\,COOH$$

Die Säure $C_8H_{12}O_4$ ist eine einbasische Lactonsäure.

Durch eine Reihe von Verwandlungen hindurch gelang es mir, aus der Säure $C_8H_{12}O_5$ vermittelst *p*-Bromphenylhydrazin ein Sauerstoffatom und, indem ich das stickstoffhaltige Derivat überhitzte, ein CO_2-Molekül[2]) abzuspalten; ich erhielt so das Mononitril des Bromanilides der Trimethylbernsteinsäure, aus welcher es leicht war, die Trimethylbernsteinsäure herzustellen. Diese selbige Säure wurde von Tiemann[3]) durch Ueberhitzen der Säure $C_8H_{12}O_5$ erhalten, und in vorliegender Abhandlung habe ich den einfachen von Kohlenoxydabspaltung begleiteten Uebergang der Säure $C_8H_{12}O_5$ in Trimethylbernsteinsäure durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure hervorgehoben.

Sämmtliche genannte Reactionen gestatten es uns, mit Sicherheit festzustellen, dass die Säure $C_8H_{14}O_4$ die α-β-β-Trimethylglutarsäure (Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure)

$$CO_2H\,.\,\underset{CH_3}{CH}\,.\,\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}\,.\,CH_2\,.\,CO_2H$$

ist, und dass die 8 Kohlenstoffatome der Säure $C_8H_{12}O_5$ dasselbe Schema wie die Trimethylglutarsäure beibehalten.

Der Lactonsäure $C_8H_{12}O_4$ wird man in Folge dessen eine der beiden Formeln

$$CO_2H\,.\,\overbrace{\underset{H_3C}{C}\,.\,\underset{(CH_3)_2}{C}\,.\,CH_2\,.\,CO}^{O} \quad \text{oder} \quad \overbrace{CO\,.\,\underset{H_3C}{CH}\,.\,\underset{(CH_3)_2}{C}}^{O}\,.\,CH\,.\,CO_2H$$

zuweisen müssen.

Wenn nun auch das Schema der Kohlenstoffatome der Säure $C_8H_{12}O_5$ festgestellt ist, so bleibt noch übrig, die Verkettungsart der 5 Sauerstoffatome zu erklären.

Vor Allem bemerke ich, dass die Substanz $C_8H_{12}O_5$ eine zweibasische Säure ist. Dieses wird bewiesen durch den Methyl- und Aethyl-

---

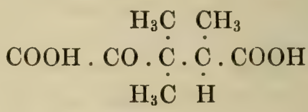
[1]) Diese Berichte **27**, 2135; **28**, 1506.

[2]) Gazz. Chim. ital. **1896**, 52. Rendic. Acc. Lincei **1897**.

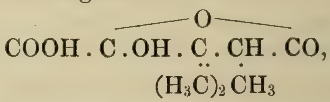
[3]) Diese Berichte **28**, 2151.

Ester, die Calcium- und Baryum-Salze, endlich durch das Anhydrid, welche Körper ich darstellte, ferner durch das saure und das neutrale Ammonsalz, das Silbersalz und die alkalimetrische Bestimmung, die von Tiemann gemacht worden sind. Dadurch wird das Problem bedeutend vereinfacht, da vier Sauerstoffatome in zwei Carboxylgruppen in dem Molekel enthalten sind. Das fünfte Sauerstoffatom kann als Acetoncarbonylsauerstoff vorhanden sein, da man ein Aldehydcarbonyl in Folge der Entstehungsweise der Substanz nicht annehmen kann. Ferner kann es lacton-, hydroxyl- oder alkylenoxyd-artiger Natur sein.

Die ketonartige Constitution der Säure kann nur ihren Ausdruck finden im Schema

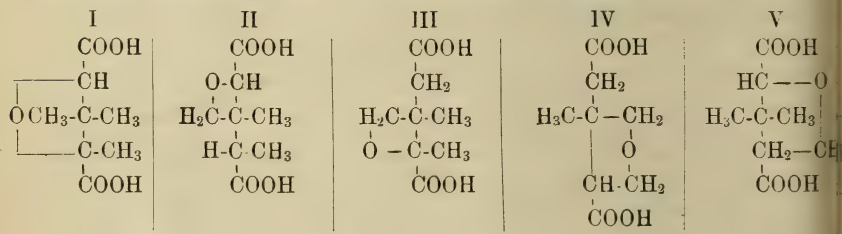


und die lactonartige im folgenden:

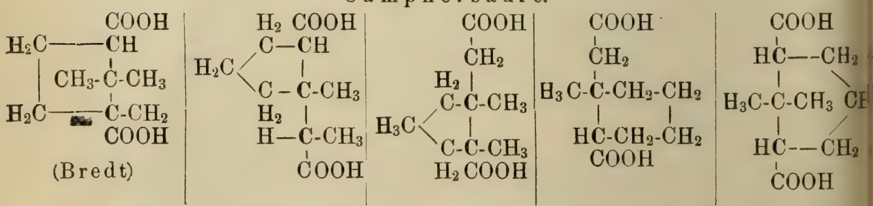


ohne der möglichen stereochemischen Isomerien zu gedenken.

Die Hydroxyl-Constitution kann durch 6 Formen mit Trimethylenkernen und durch 3 mit Tetramethylenkernen ausgedrückt werden, die ich der Kürze halber nicht schreibe. Die Alkylenoxyd-Constitution kann endlich in folgenden Schemen ihren Ausdruck finden:



Camphersäure.



Die Lactonformel wird nicht durch die Thatsachen gerechtfertigt, da, wie ich in dieser Abhandlung beweise, das Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat, wie es aus der Lävulinsäure, für welche Bredt eine Lactonconstitution annimmt, erhalten wird, giebt.

Die Hydroxylformeln werden auch nicht durch ihre Reaction mit Phosphorhalogeniden unterstützt. Die Säuren wären in diesem Falle

hydroxylhaltige Dicarbonsäuren des Trimethylens und des Tetramethylens. Es wäre deshalb kein Grund vorhanden, dass sie nicht die normale Reaction, d. h. die Entstehung von Halogendicarbonsäuren zeigen sollten.

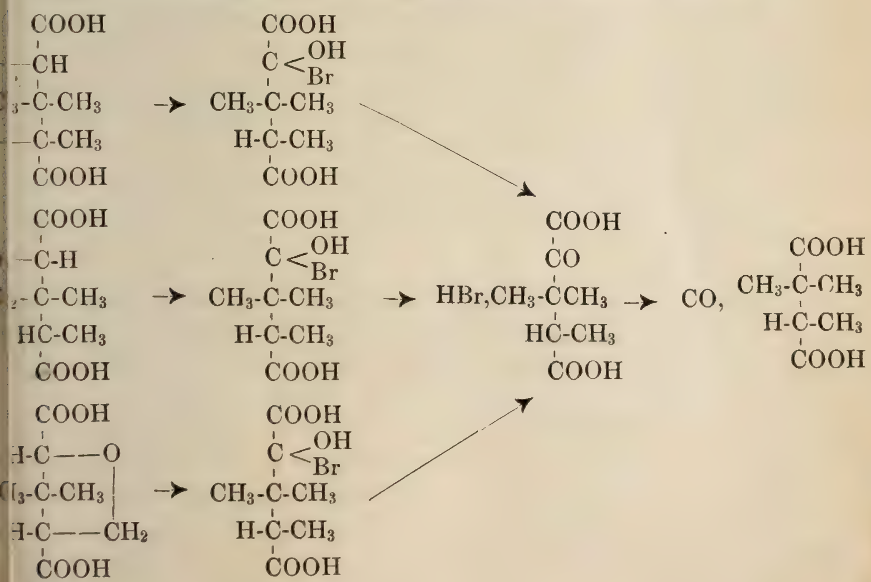
Die von Tiemann und Wagner aufrecht erhaltene Ketonformel wird auch nicht durch die Thatsachen gerechtfertigt:

1. Die Säure $C_8H_{12}O_5$ oder ihr Aethylester lassen sich nicht durch Aluminiumamalgam hydriren.

2. Sie addirt nicht Blausäure.

3. Sie giebt mit *p*-Bromphenylhydrazin ein Additionsproduct; ihr Aethylester reagirt jedoch weder mit Hydroxylamin noch mit *p*-Bromphenylhydrazin.

Das Fehlen der beiden ersten Reactionen beweist deutlich, dass im Molekül kein Ketoncarbonyl enthalten sein kann. Die dritte Reaction ist dagegen ein sicherer Beweis für das Bestehen einer Alkylenoxyd-Bindung. Der Sauerstoff wird zum Hydroxyl und der Ueberrest des *p*-Bromphenylhydrazins fügt sich an die vom Sauerstoff frei gelassene Valenz an. Die 5 Formen von chemischen Isomeren, welche dieses Verhalten auszudrücken vermögen, können sich auf drei vereinfachen lassen, wenn man den durch Bromwasserstoffsäure bewirkten Uebergang der Säure $C_8H_{12}O_5$ in Trimethylbernsteinsäure bedenkt. Nach den Schemen III und IV wäre dieser Uebergang unausführbar, während er durch I, II und V auf das Einfachste erklärt wird, im Zusammenhange mit der bei der mehr Bromwasserstoffsäure als bei der Chlorwasserstoffsäure ausgeprägten Tendenz zur Addirung.



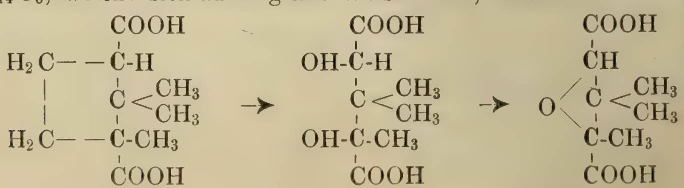
Noch mehr: Wenn man die beiden Thatsachen vergleicht, dass nämlich Bromwasserstoffsäure die Abscheidung des Kohlenoxydes schon bei 140° bewirkt, während Chlorwasserstoffsäure anstatt dessen, bei derselben Temperatur, die Säure $C_8H_{12}O_5$ unangegriffen lässt, ferner dass die bei der Einwirkung des Phosphorpentabromides entstehende Bromwasserstoffsäure genügt, um dieselbe Spaltung bei Wasserbadtemperatur zu bewirken, wäre man beinahe berechtigt zu zweifeln, ob überhaupt die Ketonsäure frei bestehen kann, oder ob sie gleich unter Kohlenoxydabspaltung die Trimethylbernsteinsäure ergiebt.

Es ist also festgestellt, dass die experimentellen Beweise, um das Verhalten der Säure $C_8H_{12}O_5$ zu erklären, den Sauerstoff nur in Form der Alkylenoxyd-Bindung zulässig zeigen. Wir wollen nun sehen, welches der drei Schemen in Betracht gezogen werden muss, um auf logische Weise das Verhältniss der Säure $C_8H_{12}O_5$ zur Camphersäure zu erklären.

Ossian Aschan hat aus der Untersuchung der isomeren Camphersäuren den folgenden Schluss gezogen: Im Moleküle der Camphersäure sind die Bedingungen, welche ihre optische Activität hervorbringen, mit dem Kohlenstoff des ringförmigen Kernes verknüpft (S. 89) und eine noch wichtigere Regel: Die Camphersäure enthält bei Unsymmetrie des Moleküls zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (S. 90).

In der 2. Reihe der Tabelle sind die von den verschiedenen Säuren $C_8H_{12}O_5$ abstammenden Camphersäuren angegeben; nun sieht man aber, dass nur die Schemen I und V der ersteren den beiden Regeln von Aschan entsprechen; dass aber von den beiden I vollständig auch der zweiten Regel entspricht, und die Existenz von 6 isomeren Camphersäuren (vier optisch active und zwei racemische) vorhersehen lässt, während V nur drei Isomere (zwei active und eine racemische) zulässt, da die Molekel eine Symmetrieebene besitzt. In diesem Falle ist es jedoch nicht festgestellt, ob noch ein viertes Isomeres durch innere Compensation möglich sei. Aschan's analytische Arbeit beweist jedoch experimentell, dass die isolirten Camphersäure-Isomeren sechs an der Zahl sind.

Eine andere Thatsache bestärkt mich noch in der Wahl des Schemas I für die Camphersäure. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Säure $C_8H_{12}O_5$ durch Wasserabspaltung aus einer Verbindung $C_8H_{14}O_6$, welche sich auf folgende Weise bildet, entsteht:



Die Oxydation erstreckt sich nur auf beide asymmetrische Kohlenstoffatome; es entstehen deshalb in gleicher Menge die optisch entgegengesetzten Isomeren, d. h. die racemische Modification. Aus diesem Grunde wird die entstehende Säure $C_8H_{12}O_5$ inactiv sein müssen, obwohl sie von einer activen Verbindung abstammt, und in der That ist sowohl die 10-procentige wässrige Lösung der Säure, als deren Aethylester völlig inactiv.

Die Entstehung der Säure $C_8H_{12}O_5$ und ihrer Derivate durch gelinde Oxydation der Camphersäure lässt sich also auf experimentellem Wege einfach und rationell erklären, ohne dass man zu hypothetischen Molekulartranspositionen Zuflucht nehmen müsste; sie lässt sich aber nur dann erklären, wenn man die von Bredt für die Camphersäure vorgeschlagene Formel annimmt.

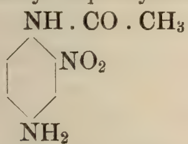
Rom, Institut für pharmaceutische Chemie der Kgl. Universität.

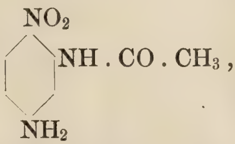
341. Alfred Gallinek: Ueber das *m*- bezw. *p*-Amido-*α*-methylbenzimidazol.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

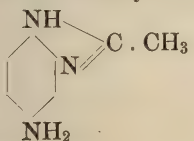
(Eingegangen am 2. August.)

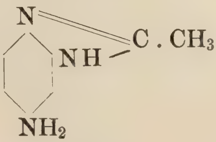
Nach Bamberger[1]) geht bei der Bildung der Benzimidazole aus *o*-nitrirten Säureaniliden die Imidazolringschliessung in der Weise vor sich, dass das Sauerstoffatom des Säurerestes mit den beiden Wasserstoffatomen der bei der Reduction der Nitrogruppe intermediär entstehenden Amidogruppe als Wasser austritt. Darnach sollten aus dem *o*-Nitroacetyl-*p*-phenylendiamin, bezw. dem als bequemeres Ausgangsmaterial dafür gewählten *o*-*p*-Dinitroacetanilid, und aus dem *o*-Nitro(di)acetyl-*m*-phenylendiamin:

I. 

II. 

die beiden durch die Stellung der Amidogruppe zur Imidgruppe und dem Stickstoffatom sich unterscheidenden Isomeren, aus I das *m*-, aus II das *p*-Amido-*α*-methylbenzimidazol[2]):

I. 

II. 

[1]) Ann. d. Chemie **273**, 271; diese Berichte **25**, 270.

[2]) Substituentenbezeichnung s. diese Berichte **24**, 2083.

hervorgehen. Ueberraschender Weise wurde aber dasselbe Product erhalten, und zwar das bereits vor einiger Zeit von Hobrecker[1]) dargestellte Amidobenzimidazol.

Man kann nun nicht wohl zur Erklärung hierfür annehmen, dass der Process der Benzimidazolbildung einmal auf die eingangs beschriebene, das andere Mal aber doch auch auf die andere, a priori mögliche Weise verlaufe, dass das Sauerstoffatom sich mit je einem Wasserstoffatom der beiden *o*-Amidogruppen condensire. Auch ein Zurückgreifen auf das von O. Fischer[2]) für die Benzimidazolverbindungen aufgestellte symmetrische Symbol erscheint nach den Untersuchungen Bamberger's unzulässig. Falls man also nicht die bei dem Verlaufe der Reaction wohl auch unwahrscheinliche Annahme einer Umlagerung machen will, bleibt nichts übrig, als auch hier wieder einen Fall von Tautomerie zu statuiren. Es reiht sich dieser den u. A. von v. Pechmann[3]) aufgefundenen Beispielen von Identität, statt der erwarteten Isomerie in der Klasse der Amidine an, die ja auch in ihrer Structur eine gewisse Aehnlichkeit mit den Benzimidazolverbindungen aufweisen[4]).

Eine gleiche Beobachtung bei Benzimidazolverbindungen liegt bereits in der Literatur vor. A. Kaiser[5]) erhielt bei der Reduction der *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure und andererseits der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure »seltsamer Weise« anstatt zweier isomerer Säuren dieselbe Anhydrosäure. Indess wurde die Reduction der Nitrosäuren mit Zinn und Eisessig ausgeführt, sodass hier durch intermediäre Bildung einer, allerdings sonst nur durch Essigsäureanhydrid entstehenden, Diacetylverbindung eine andere Erklärung des Vorganges möglich ist.

Für die Darstellung des am einfachsten für die Gewinnung der Imidazolbase als Ausgangsmaterial dienenden *o*-*p*-Dinitroacetanilids liefern die älteren Vorschriften wenig befriedigende Resultate. In vorzüglicher Ausbeute wird dasselbe durch Nitrirung des Acetanilids in Schwefelsäure bei 0—5°, entsprechend der von Nölting und Collin[6]) für die Darstellung des *p*-Nitroacetanilids gegebenen Vorschrift, erhalten, unter Anwendung eines Ueberschusses — im Ganzen 4 Mol. — von Salpetersäure. Das erste Mol. wird langsam tropfenweise, das zweite in schnellerem Tempo, der Ueberschuss in mehreren grossen Portionen zugegeben, mit der Vorsicht jedoch, dass immer einige Zeit gewartet wird, bis die oft erst nachträglich eintretende Temperatursteigerung vorüber ist. Nach Beendigung des Eintragens lässt man nur noch ganz kurze Zeit stehen und giesst

[1]) Diese Berichte **5**, 923.
[2]) Diese Berichte **22**, 645.
[3]) Diese Berichte **28**, 869.
[4]) Ann. d. Chem. **273**, 300.
[5]) Diese Berichte **18**, 2942.
[6]) Diese Berichte **17**, 262.

dann auf Eis, wobei sich das Dinitroacetanilid in schwach gelblich gefärbten Flocken schon nahezu rein abscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird es völlig rein erhalten.

Die Reduction wurde mit Zinnchlorür (6 Th. auf 1 Th. Dinitroacetanilid) und Salzsäure (25 pCt HCl, 9 Th.), unter gelegentlichem Kühlen während der Operation, ausgeführt. Aus der erhaltenen Lösung wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Zinndoppelsalz abgeschieden und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt oder auch das Zinn daraus mit Soda gefällt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Gewinnung der freien Base mit Alkohol extrahirt.

Die wenigen Angaben Hobrecker's über die Base und ihre Salze sind meist unzutreffend. Die »langen, weissen Nadeln«, in welcher Form Hobrecker die Base erhielt, wurden niemals beobachtet. Die Base bildet bei besserer Ausbildung durch langsamere Krystallisation rhombische, rosettenförmig gruppirte, stark glänzende, farblos durchsichtige Täfelchen, bei rascherer Abscheidung irisirende rhombische Blättchen. Sie ist als schwerlöslich in kaltem Wasser zu bezeichnen, zeigt indess eine hartnäckige Tendenz zur Bildung übersättigter Lösungen; auch auf geringes Volumen eingeengte Lösungen können tagelang stehen, ohne etwas abzuscheiden. Dampft man weiter ein, so hinterbleibt zuletzt ein beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrendes Oel. Hat man sich aber erst hierdurch oder durch starkes Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung etwas feste Substanz verschafft, so erstarren beim Einsäen eines Partikelchens auch verdünntere, kalte (10—15°) Lösungen sofort zum aus flimmernden Blättchen bestehenden Krystallbrei, der bei gelindem Erwärmen sehr leicht wieder in Lösung geht. Die Lösung reagirt alkalisch und schmeckt bitter. In Alkohol ist die Base sehr leicht, in Aether und Benzol nur sehr wenig löslich. Sie beginnt bei 55° zu schmelzen, ist aber erst bei ca. 80° völlig geschmolzen; einige Male hatte man auch den Eindruck, als ob sie bei der zuerst angegebenen Temperatur vorübergehend völlig in ihrem Krystallwasser schmelze, um sofort wieder theilweise zu erstarren und erst bei ca. 80° sich wieder ganz zu verflüssigen. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, das bei 100°, grösstentheils auch schon im Exsiccator entweicht. Krystallwasserfrei stellt sie bei 100° einen zähflüssigen Syrup dar, der beim Erkalten zu einer glasigen, stark hygroskopischen Masse erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 19.67, C 52.46, H 7.10.

Gef. » » 19.60, 19.63, » 52.56, » 7.13.

Das Chlorhydrat der Base ist sehr leicht in Wasser löslich; beim Eindampfen seiner Lösung hinterbleiben wavellitartig aggregirte, feine,

seidenglänzende Nadeln; aus concentrirten Lösungen wird es durch starke Salzsäure gefällt.

Die Angaben Hobrecker's über ein »etwas schwerer lösliches, in breiten Nadeln anschiessendes« Nitrat beruhen anscheinend auf einer Verwechslung mit dem Sulfat. Auch ganz concentrirte Lösungen des Chlorhydrates scheiden auf Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure nichts ab. Das Nitrat, aus dem Sulfat mittels Baryumnitrat gewonnen, ist vielmehr äusserst leicht löslich und wird erst bei fast völligem Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure nur zum Theil als lange feine Nadeln erhalten, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen, zum grossen Theile efflorescirt es in amorphen Gebilden. Das Sulfat ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in warmem und krystallisirt daraus in büschelförmig angeordneten, flachen, vierkantigen, scharf rechtwinklig abgeschnittenen Prismen bezw. Nadeln, die bei 274° schmelzen. Das Pikrat scheidet sich als gelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches, aus mikroskopischen Nadelconglomeraten bestehendes, krystallinisches Pulver ab, das bei 207° schmilzt.

Das Acetylderivat ist ziemlich leicht in Wasser und gew. Alkohol löslich und krystallisirt daraus in Spiessen, aus alkoholischer Lösung in Rhomboëdern; aus abs. Alkohol, der es schwerer löst, auch in sechsseitigen Täfelchen. Es schmilzt, zunächst aus Wasser erhalten, bei 249°; durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt, wohl infolge von Krystallwasser- oder Krystalleisessig-Abgabe auf 324°.

Mit Silbernitrat giebt die Base eine in Ammoniak nur in sehr grossem Ueberschusse beim Erwärmen sich lösende, weisse, amorphe Silberverbindung, wie sie von Bamberger[1]) als charakteristisch für die Benzimidazolverbindungen beschrieben werden.

Derselbe Körper nun wurde bei der Reduction des *o*-Nitrodiacetyl-*m*-phenylendiamins erhalten, das nach den Angaben Barbaglias[2]), oder auch durch directes Eintragen in kalte, abgeblasene Salpetersäure, spec. Gew. 1.48, dargestellt wurde. In Alkohol ist es schwerer löslich, als es nach der Angabe Barbaglia's den Anschein hat, 10 g erfordern ca. 1 Ltr. heisssen Alkohols zur Lösung. Die Reduction wurde, da das Acetylderivat gegen Säure sehr empfindlich ist und leicht der Spaltung unterliegt, mit Zinnchlorür und der berechneten Menge Salzsäure in stark mit Wasser oder noch besser mit Alkohol verdünnter Lösung ausgeführt. Es kann dann weiter so verfahren werden, dass der Alkohol verjagt, das Zinnchlorid durch Zusatz von etwas Zinn und Salzsäure reducirt, so weit wie möglich abgedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und die berechnete Menge Schwefelsäure zur Gewinnung des zunächst in käsigen Flocken fallenden, nach

---

[1]) Ann. d. Chem. 273, 279. [2]) Diese Berichte 7, 1257.

kurzer Zeit pulvrigen Sulfates zugefügt wird. Aus der Lösung des letzteren wurde die Base in den charakteristischen flimmernden Blättchen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3 + 2 H_2O$.

Procente: H_2O 19.67.

Gef. » » 19.59.

Die Base, ihr Sulfat, das Pikrat, das Acetylderivat etc. zeigten in Allem, Krystallhabitus, Schmelzpunkt, Löslichkeit, völlige Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen, durch Reduction des Dinitroacetanilids erhaltenen Körpern.

Die Base giebt, wie noch erwähnt sei, diazotirt und mit Phenolen etc. gekuppelt, direct ziehende Baumwollfarbstoffe. Die gleiche Eigenschaft bei Benzimidazolverbindungen beobachteten Lellmann und Hailer[1]) bei den Analogen des Dihydrothiotoluidins, dem *p*- und auch dem *m*-Amidobenzenyltoluylenamidin, ferner Schuster und Pinnow[2]) bei dem Methyläthenylamidophenylenamidin, dem *β*-Methylderivat der vorliegenden Base. Die relative Stellung der Amidogruppe zu den Condensationsbindungen scheint hier nicht von wesentlichem Einflusse auf dieses Vermögen; das von mir hierzu nach den Angaben Niementowski's[3]) dargestellte und geprüfte Aethenyl-*v*-triamidotoluol zeigte es gleichfalls, in vielleicht nur wenig schwächerem Grade. Erhöht wird die Affinität zur Faser durch die Einführung einer zweiten diazotirbaren Amidogruppe in Verbindungen dieser Reihe mit zwei Benzolkernen, wie bei dem *m*-*p*- und dem *p*-Diamidophenylbenzimidazol der D. R. P. 68237, 70862 und 70983. Tritt hierzu noch ein völlig symmetrischer Bau des Moleküls, wie er bei der zuerst aufgefundenen der hierher gehörigen Verbindungen, dem durch Reduction des Tetranitrooxanilids gewonnenen *m*-Diamidodibenzimidazol des D. R. P. 74058, vorliegt, so übertrifft die Affinität der Farbstoffe sogar die der Congofarbstoffe.

---

342. C. Reichard: Ueber die Einwirkung der arsenigen Säure auf Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride.

(Eingegangen am 26. Mai.)

In weiterer Verfolgung meiner, vor einigen Jahren[4]) veröffentlichten Versuche »Ueber die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze« habe ich das Verhalten einiger Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride gegen Lösungen von arseniger Säure untersucht. Meine Beobachtungen stelle ich in den folgenden Tabellen zusammen.

[1]) Diese Berichte **26**, 2759.
[2]) Diese Berichte **29**, 1055.
[3]) Diese Berichte **19**, 719.
[4]) Diese Berichte **27**, 1019.

I. Metalloxyde.	As_2O_3 in NaOH gelöst	As_2O_3 in NH_3 gelöst	As_2O_3 in H_2O gelöst
1. α) $Cu(OH)_2$	bildet mit $Cu(OH)_2$ eine fluorescirende Lösung (im auffallenden Lichte hellblau, im durchfallenden hellgrün), welche sich innerhalb 12 Stunden in der Kälte unter Abscheidung gelber Flittern von $Cu_2(OH)_2$, beim Erwärmen unter Bildung von Cu_2O und Arsensäure zersetzt: $4\,Cu(OH)_2 + As_2O_3 = 2\,Cu_2O + As_2O_5 + 4\,H_2O$.	liefert eine blaue Flüssigkeit, welche selbst beim Kochen mit KOH nicht zersetzt wird; für sich erhitzt, scheidet die Lösung unter Ammoniakverlust arsenigsaures Kupfer aus, wahrscheinlich identisch mit dem von Bloxam erhaltenen Salze: $Cu_2As_2O_5 + H_2O$. [Vergl. J. of the Ch. Soc. 15, 281; diese Ber. 1894, 1019; Girard, Compt rend. 36, 793.]	—
β) CuO	Im Gegensatz zu $Cu(OH)_2$ bleibt Kupferoxyd vollkommen passiv.	—	—
2. α) HgO a) rothe Modification	Rothes HgO wird in der Kälte sofort grau und erleidet theilweise Auflösung zu arsenigsaurem Salze. Filtrat farblos, enthält As_2O_5, in der Kälte beständig, beim Erhitzen grau bis schwarz werdend, unter Zersetzung des in Lösung befindlichen Quecksilberarsenits; durch Salzsäure wird Hg_2Cl_2 gefällt. Schwefelalkalien bewirken im Filtrate braungelbe Niederschläge, die sich bei weiterem Zusatz von Schwefelalkalien lösen; die Lösung ist siedebeständig. Säuren scheiden daraus HgS und As_2S_3 ab.	Augenblickliche Graufärbung des HgO. Das Filtrat ist sehr unbeständig; oft tritt schon während des Filtrirens bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung ein. — Salzsäure, bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt, bewirkt keine Ausscheidung von Hg_2Cl_2.	Das rothe HgO bleibt in der Kälte sowohl wie beim Erhitzen unverändert.
b) gelbe Modification	Das gelbe HgO verhält sich qualitativ analog der rothen Modification, löst sich aber in quantitativer Hinsicht mit grösster Leichtigkeit vollkommen auf.	Verhalten entsprechend der alkalischen Lösung. Das Filtrat ist sehr unbeständig.	In der Kälte tritt alsbald Graufärbung auf; das klare Filtrat wird auch bei Siedehitze nicht veränd. und enthält kein Quecksilber gelöst.
β) Hg_2O	Es erfolgt sogleich ein Uebergang der schwarzen Farbe des Oxyduls in eine graue; Filtrat enthält Arsensäure und trübt sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber u. Hg_2Cl_2. Natriumpolysulfid bewirkt ähnliche braungelbe Ausscheidungen, wie bei dem Oxyde, löslich im Ueberschuss des Schwefelalkalis. Lösung ist gleichfalls siedebeständig. Die Zersetzung des Hg_2O ist nur eine theilweise.	Verhalten analog der alkalischen Lösung. Filtrat ist beständiger, als das vom Oxyde herrührende.	Kaum merkliche Einwirkung. Filtrat bleibt beim Erwärmen wasserklar.
3. Ag_2O	In der Kälte und bei directem Sonnenlicht keine Reaction. Beim Erwärmen bildet sich an den Gefässwänden ein Silberspiegel. Filtrat enthält Arsensäure. Die Reduction ist eine unvollkommene. Wahrscheinlich ist der Verlauf ähnlich der Zersetzung von orthoarsenigsaurem Silber durch Alkalien. [Vergl. Wöhler, Ann. d. Chem. 101, 363; Pillitz, Z. anal. Chem. 21, 496; Bailey, Chem. News, 1887, 263; Friedheim, diese Ber. 20, 2554]. Vermuthlich folgende Gleichung: [illegible]	Es bildet sich eine farblose Lösung, welche bei 100° schwache Reductionserscheinungen zeigt. Beim Neutralisiren mit NO_3H scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper aus, dessen Analyse die Bildung eines Silbersalzes der orthoarsenigen Säure ergab: Analyse: Berechnet für Ag_3AsO_3. Procente: Ag 72.18, As 16.77. Gef. » » 72.39, » 16.64.	—

4. a) $Ni(OH)_2$	Nickelhydroxydul bleibt unverändert.	Beim Erwärmen scheidet sich aus der Lösung unter Entweichen von NH_3 ein grünlich-weisser Körper aus, dessen Analyse die Bildung von Nickelarsenit ergab. Denselben Körper erhält man auch durch Neutralisation der Lösung. Analyse: Berechnet für $Ni_3As_4O_9$. Procente: Ni 28.36, As 48.40. Gef. » » 28.40, » 48.07. [Vergl. Ber. 1894, 1030 ff.; Compt. rend. 34, 918.]	—
b) $Ni_2(OH)_6$	nimmt in Folge von Reduction graue Farbe an, welche bald in ein schmutziges Grün übergeht; zuletzt wird das Oxydhydrat völlig in grünlichweisses $Ni(OH)_2$ übergeführt.	Verhält sich entsprechend der alkalischen Lösung.	Eine Reduction erfolgt hier erst beim Erwärmen auf Siedetemperatur.
5. a) $Co(OH)_2$	Cobaltoxydulhydrat bleibt unverändert.	Die ammoniakalische Lösung bildet weder beim Erwärmen noch beim Neutralisiren ein arsenigsaures Salz des Cobalts. Man erhält ein Gemenge von unverändertem $Co(OH)_2$ und von As_2O_3.	—
b) $Co_2(OH)_6$	$Co_2(OH)_6$ verliert sogleich seine schwarze Farbe und nimmt eine gelbbraune an; erhitzt man zum Sieden, so geht das Oxyd durch graugrün schliesslich in eine intensiv dunkelblaue Lösung von Cobaltsäure über.	Die Reduction des $Co_2(OH)_6$ wird durch ammoniakalische Lösungen der As_2O_3 sehr beschleunigt.	Die Reduction beginnt bereits in der Kälte.
6. α) $Sn(OH)_2$	Beim Erwärmen bräunt sich die Lösung unter Abscheidung von zinnhaltigem metallischem Arsen und Entwickelung eines intensiven Geruches nach Arsenwasserstoffgas. Es bildet sich das Natriumsalz der α-Zinnsäure nach der Gleichung: $3\,Sn(OH)_2 + As_2O_3 + 6\,KOH = 3\,SnO_3K_2 + 2\,As + 6\,H_2O$.	Verhält sich wie die alkalische Lösung.	—
β) $Sn(OH)_4$	Bleibt auch b. Siedetemperatur vollkommen unverändert.	—	—
7. CrO_3	Bereits in der Kälte erfolgt Reduction zu Chromoxyd, jedoch nur äusserst langsam.	Verhält sich wie die alkalischen Lösungen.	Bei wässrigen Lösungen ist Anwendung von Wärme nothwendig. Die Reduction beginnt bei etwa 50°.
8. MnO_2	Sofortige Zersetzung in der Kälte.		
9. a) PbO_2	PbO_2 löst sich bei Anwendung conc. Lösungen in der Siedehitze grösstentheils auf. Die Lösung ist farblos, das Filtrat enthält Arsensäure. Wahrscheinlich findet folgende Reaction statt: $2\,PbO_2 + As_2O_3 = 2\,PbO + As_2O_5$.	Es findet keine Einwirkung statt.	PbO_2 bleibt unverändert.
b) PbO	bleibt ohne Einwirkung.	keine Reaction.	bleibt unverändert.

I. Metalloxyde.	As_2O_3 in NaOH gelöst	As_2O_3 in NH_3 gelöst	As_2O_3 in H_2O gelöst
10. a) Bi_2O_5	Bereits beim Zugiessen einer alkalischen Lösung von arseniger Säure beginnt die Einwirkung; die rothe Farbe der Wismuthsäure wird heller, und letztere geht bei längerem Kochen in völlig weisses Wismuthoxydhydrat über. Das Filtrat ist farblos und enthält Arsensäure. Wahrscheinlicher Verlauf der Reaction: $Bi_2O_5 + As_2O_3 = Bi_2O_3 + As_2O_5$.	bleibt unverändert	keine Reaction.
b) Bi_2O_3	keine Reaction	keine Einwirkung	bleibt unverändert.
II. Oxychloride.			
11. Cu_2Cl_2O	Kupferoxydchlorid löst sich in der Kälte zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf, welche sich bei ganz langsamem Erwärmen, weit unter dem Siedepunkte vollkommen entfärbt. Diese wasserklare Lösung ist sehr unbeständig, denn es scheidet sich in kurzer Zeit Cu_2O aus. Bei sehr grosser Verdünnung erhält dieselbe sich etwas länger unzersetzt. Reactionsgleichung: $2Cu_2Cl_2O + 4NaOH + As_2O_3 = As_2O_5 + 4NaCl + 2Cu_2O + 2H_2O$.	Es bildet sich eine blaue Lösung, welche sich ähnlich jener des $Cu(OH)_2$ verhält.	Weder in der Kälte, noch bei Siedetemperatur ist eine Einwirkung zu beobachten.
12. BiOCl	Wismuthoxychlorid ist jeder Reduction unzugänglich.	bleibt unverändert	ohne Einwirkung.
III. Amidochloride.			
13. a) $HgClNH_2$	—	Quecksilberamidochlorid wird nach kurzer Zeit reducirt; die weisse Farbe geht in eine graue bis schwarze über. Das Filtrat ist wasserklar und enthält Arsensäure. Dasselbe trübt sich bei längerem Stehen oder beim Erwärmen, indem sich metallisches Quecksilber ausscheidet.	—
b) Hg_2NH_2Cl	—	Quecksilberamidochlorür verhält sich dem Amidochlorid vollkommen gleich. Die Trübung der farblosen Filtrate deutet auch hier auf die Bildung arsenigsaurer Quecksilbersalze hin. Die Einwirkung ist eine nur theilweise, indem die Amidoverbindungen sich bedeutend widerstandsfähiger erweisen, als die entsprechenden Oxyde.	—

343. S. M. Losanitsch: Die Isomerie-Arten bei den Homologen der Paraffin-Reihe.

[Auszug aus der Mittheilung der südslavischen Akademie der Wissenschaft zu Agram.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Cayley[1]) hat für CH_4 bis $C_{13}H_{28}$ summarisch gefunden und durch eine Formel ausgedrückt, wie die Structurisomerien bei den Paraffinen wachsen, jedoch die Frage unberührt gelassen, wie gross die Zahl der einzelnen Isomerie-Arten bei den Paraffinen ist und wie deren Zahl beim Aufsteigen zu den Homologen wächst. Diese Frage hat aber einiges Interesse für die Chemie und für die Mathematik. Die chemischen Permutationen, Combinationen und Variationen sind von den entsprechenden mathematischen Operationen verschieden, da sie die chemischen Wiederholungen auslassen und die Entfernungen der Seitengruppen berücksichtigen. Die Zahlen der Isomerien solcher homologen Reihen zeigen, wie wir sehen werden, eine auffallende Regelmässigkeit.

Die möglichen Isomerien der Paraffine hat Cayley durch gewisse analytische Figuren ermittelt. Ich habe bei jedem Paraffin zuerst die Arten der Isomerien aufgesucht, indem ich in die normale Hauptkette eine oder mehrere, kleinere oder grössere, gleiche oder ungleiche, normale oder verzweigte Seitengruppen eingeführt habe. Die in einzelnen Fällen möglichen Combinationen hängen von der Zahl der Kohlenstoffatome ab. Die Isomerie-Arten habe ich nachher durch die Verschiebungen der permutirten und combinirten Seitengruppen in die möglichen Isomerien zerlegt. Um die Wiederholungen und das Uebersehen im Falle einer grösseren Zahl von Seitengruppen zu beseitigen, habe ich dieselben zuerst zusammen verschoben, dann in zwei, drei u. s. w. Glieder getheilt, bis sie in einzelne Gruppen getrennt vorkommen. Wenn die Seitengruppen verschieden sind, wurde dasselbe mit jeder ihrer chemischen Permutationen ausgeführt. Bei allen diesen Operationen ist noch zu berücksichtigen, ob die Seitengruppen symmetrisch oder unsymmetrisch geordnet sind, weil im ersten Falle eine kleinere Anzahl von Isomerien möglich ist, als im zweiten. Auf diese Weise kann man nicht nur alle Isomerien leicht finden, sondern man kann die homologen Arten in ihre Reihen trennen. Die Reihen wachsen, wie wir sehen werden, nach gewissen Regeln und stehen untereinander in Beziehung.

Ueber die Stellung der Seitengruppen habe ich Folgendes zu erwähnen: Die normalen Gruppen sollen von den Enden der Hauptketten wenigstens um soviel entfernt sein, als sie Kohlenstoffatome

[1]) Diese Berichte 8, 1056.

enthalten. Die verzweigten Gruppen werden beliebig geordnet und in folgender Weise gebunden: Die erste verzweigte Gruppe darf nicht neben der entsprechenden normalen, und die anderen nicht neben den früheren stehen, wenn dieselben in der Hauptkette vorkommen. Die doppelten Seitengruppen, gleiche (z. B. $CH_3.\underset{(CH_3)_2}{\ddot{C}}.CH_3$) oder ungleiche (z. B. $CH_3.CH_2.\underset{CH_3\ C_2H_5}{C}.CH_2.CH_3$), haben dieselbe Bedeutung wie die einfachen; nur im Falle dass sie ungleich sind, wird die grössere berücksichtigt. Wie sich diese doppelten Gruppen von den einfachen unterscheiden, zeigt die Analyse.

Die grosse Tabelle enthält alle Arten der Isomerien und ihre Zahlen für die Paraffine CH_4 bis $C_{12}H_{26}$. Bei weiteren Paraffinen bis $C_{20}H_{42}$ stehen nur die homologen Fortsetzungen. Ausserdem habe ich gefunden, dass $C_{13}H_{28}$ 126 Arten mit 802 Isomerien und $C_{14}H_{30}$ 230 Arten mit 1855 Isomerien hat. Die horizontalen Reihen dieser Tabelle sind also die Arten der Isomerien und die verticalen ihre Homologen. Um die Regelmässigkeiten dieser homologen Reihen kennen zu lernen, erlaube ich mir auf die Analysen derselben überzugehen. Zuerst werden wir die homologen Reihen mit gleichen und dann mit ungleichen Seitengruppen analysiren.

I. Die Isomerien homologer Paraffine mit einer oder mit mehreren gleichen Seitengruppen.

1. Die normalen Paraffine, bei denen keine Seitengruppen vorhanden sind, haben folgende homologe Reihe:

1 1 1 1 1 1 1 1 . . .

2. Die homologen Reihen der Paraffine mit einer Seitengruppe (R):

$$CH_3 \ldots \underset{R}{\dot{C}H} \ldots CH_3 \text{ oder } CH_3 \ldots \underset{R_2}{\ddot{C}} \ldots CH_3,$$

wo R den Werth 1, 2, 3 . . . haben kann, d. h. CH_3, C_2H_5, C_3H_7 . . ., haben folgende Isomerien:

R 1 1 2 2 3 3 4 4 5 5 . . .

3. Die homologen Reihen der Paraffine mit zwei gleichen Seitengruppen:

$$CH_3 \ldots \underset{R}{\dot{C}H} . \underset{R}{\dot{C}H} \ldots CH_3 \text{ oder } CH_3 \ldots \underset{R_2}{\ddot{C}} . \underset{R_2}{\ddot{C}} \ldots CH_3,$$

wenn sie zusammen oder getrennt verschoben werden, geben folgende zwei Reihen:

RR	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .	
R—R		1	2	4	6	9	12	16	20	25 . . .	
	1	2	4	6	9	12	16	20	25	30 . . .	

Is

Zu Seite 1918.

$CH_3 . C . CH_3, C_3H_7$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3, C_3H_7$		$C_2H_5 . C . C_3H_{7\,iso}(CH_3)_2$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, C_3H_7$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, C_3H_{7\,iso}$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, (CH_3)_2$	$C:(CH_3)_2, C:(C_2H_5)_2, CH_3$	$(CH_3 . C . C_2H_5)_2$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3 . C . C_3H_7$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3\ C . C_3H_7, CH_3$	$CH_3 . C . CH_3, CH_3 . C . C_3H_{7(i)}, CH_3$	$(CH_3 . C . CH_3)_2, CH_3 . C . C_2H_5$	Summe
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75
1	1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	159
3	4	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	1	354
6	12	2	2	2	2	16	6	2	3	4	4	3	—
10	28	7	6	7	6	48	18	4	6	12	10	10	—
15	55	4	11	14	11	108	40	6	10	28	22	20	—
21	96	9	23	29	23	216	75	9	15	55	43	39	—
28	154	8	38	48	38	384	126	12	21	96	76	63	—
36	232	9	64	79	64	640	196	16	28	154	124	100	—
45	33[illegible]	6	95	116	95	1000	288	20	36	232	190	144	—
55	46[illegible]	9	141	169	141	1488	405	25	45	333	277	205	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71	—

Homologe Isomerie-Arten der Paraffine.

Seitengruppen.

Zu Seite 1918

C_nH_{2n+2}	Normale	CH_3	$CH_3.C.CH_3$	$(CH_3)_2$	C_2H_5	$CH_3.C.CH_3, CH_3$	CH_3, C_2H_5	$(CH_3)_3$	$CH_3.C.C_2H_5$	$(CH_3.C.CH_3)_2$	$(CH_3)_2, C_2H_5$	$C_2H_5.C.C_2H_5$	$CH_3.C.CH_3, C_2H_5$	$CH_3.C.CH_3, (CH_3)_2$	$CH_3.C.C_2H_5, CH_3$	C_3H_7	$(C_2H_5)_2$	CH_3, C_3H_7	$(CH_3)_2, C_3H_7$	$(CH_3)_2, C_3H_{7\,iso}$	$(CH_3)_4$	$CH_3.C.CH_3, CH_3, C_2H_5$	$CH_3.C.C_2H_5, (CH_3)_2$	$C_2H_5.C.C_2H_5, CH_3$	$(CH_3.C.CH_3)_2, CH_3$	$CH_3.C.CH_3, CH_3.C.C_2H_5$
CH_4	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_6	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_3H_8	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	1	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_7H_{16}	1	2	2	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_8H_{18}	1	3	2	4	1	3	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_9H_{20}	1	3	3	6	2	6	3	2	1	2	1	1	1	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{22}$	1	4	3	9	2	10	6	6	2	4	3	1	3	6	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
$C_{11}H_{24}$	1	4	4	12	3	15	10	10	2	6	10	2	6	16	6	1	2	3	2	2	3	6	3	3	6	3
$C_{12}H_{26}$	1	5	4	16	3	21	15	19	3	9	20	2	10	30	10	2	4	6	7	6	9	18	10	6	16	6
$C_{13}H_{28}$	1	5	5	20	4	28	21	28	3	12	39	3	15	54	15	2	6	10	14	11	19	40	20	10	30	10
$C_{14}H_{30}$	1	6	5	25	4	36	28	44	4	16	63	3	21	84	21	3	9	15	29	23	38	75	39	15	54	15
$C_{15}H_{32}$	1	6	6	30	5	45	36	60	4	20	100	4	28	128	28	3	12	21	48	38	66	126	63	21	84	21
$C_{16}H_{34}$	1	7	6	36	5	55	45	85	5	25	144	4	36	180	36	4	16	28	79	64	110	196	100	28	128	28
$C_{17}H_{36}$	1	7	7	42	6	66	55	110	5	30	205	5	45	250	45	4	20	36	116	95	170	288	144	36	180	36
$C_{18}H_{38}$	1	8	7	49	6	78	66	146	6	36	275	5	55	330	55	5	25	45	169	141	255	405	205	45	250	45
$C_{19}H_{40}$	1	8	8	56	7	91	78	182	6	42	366	6	66	432	66	5	30	55	230	194	365	550	275	55	330	55
$C_{20}H_{42}$	1	9	8	64	7	105	91	231	7	49	468	6	78	546	78	6	36	66	311	266	511	726	366	66	432	66
Anzahl der Arten	1	2	3	4	—	6	—	—	—	10	—	—		—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	26

C_nH_{2n+2}	$CH_3, C_3H_{7\,iso}$	$CH_3, (C_2H_5)_2$	$(CH_3)_3, C_2H_5$	$CH_3.C.CH_3, C_3H_7$	$CH_3.C.CH_3, CH_3, C_3H_7$	$CH_3.C.CH_3, CH_3, C_3H_{7\,iso}$	$CH_3.C.CH_3, (CH_3)_3$	$CH_3.C.C_2H_5, C_2H_5$	$CH_3.C.C_3H_7$	$CH_3.C.C_3H_7, CH_3$	$CH_3.C.C_3H_7, (CH_3)_2$	$CH_3.C.C_3H_{7\,iso}, (CH_3)_2$	$C_2H_5.C.C_2H_5, (CH_3)_2$	$CH_3.C.CH_3, CH_3.C.C_2H_5, CH_3$	$CH_3.C.CH_3, C_2H_5.C.C_2H_5$	$(CH_3.C.CH_3)_2, C_2H_5$	$(CH_3.C.CH_3)_3$	$C_3H_{7\,iso}$	C_2H_5, C_3H_7	CH_3, C_2H_5, C_3H_7	$CH_3, C_2H_5, C_3H_{7\,iso}$	$(CH_3)_2, (C_2H_5)_2$	$(CH_3)_3, C_3H_7$	$(CH_3)_3, C_3H_{7\,iso}$
CH_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_3H_8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_7H_{16}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_8H_{18}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_9H_{20}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{22}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{11}H_{24}$	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{26}$	3	5	6	3	4	4	10	3	1	3	2	2	3	6	3	3	2	1	1	1	1	1	1	1
$C_{13}H_{28}$	6	12	20	6	12	10	30	6	2	6	7	6	10	18	6	10	6	1	3	5	4	5	5	5
$C_{14}H_{30}$	10	26	50	10	28	22	70	10	2	10	14	11	20	40	10	20	10	2	6	15	11	20	16	15
$C_{15}H_{32}$	15	45	105	15	55	43	140	15	3	15	29	23	29	75	15	39	19	2	10	34	25	52	40	36
$C_{16}H_{34}$	21	75	196	21	96	76	252	21	3	21	48	38	63	126	21	63	28	3	15	65	49	117	85	75
$C_{17}H_{36}$	28	112	336	28	154	124	420	28	4	28	79	64	100	196	28	100	44	3	21	111	86	225	161	141
$C_{18}H_{38}$	36	164	540	36	232	190	660	36	4	36	116	95	144	288	36	144	60	4	28	175	139	400	280	245
$C_{19}H_{40}$	45	225	825	45	333	277	990	45	5	45	169	141	205	405	45	205	85	4	36	260	211	656	456	400
$C_{20}H_{42}$	55	305	1210	55	460	388	1430	55	5	55	230	194	275	550	55	275	110	5	45	369	305	1019	705	621
Anzahl der Arten		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	43	—	—	—	—	—	—	—

C_nH_{2n+2}	$(CH_3)_5$	$CH_3.C.CH_3, C_3H_{7\,iso}$	$CH_3.C.CH_3, (C_2H_5)_2$	$CH_3.C.CH_3, (CH_3)_2, C_2H_5$	$CH_3.C.C_2H_5, CH_3, C_2H_5$	$CH_3.C.C_2H_5, (CH_3)_3$	$CH_3.C.C_3H_{7\,iso}, CH_3$	$C_2H_5.C.C_2H_5, C_2H_5$	$C_2H_5.C.C_3H_7$	$C_2H_5.C.C_3H_7, CH_3$	$C_2H_5.C.C_3H_7, (CH_3)_2$	$C_2H_5.C.C_3H_{7\,iso}, (CH_3)_2$	$(CH_3.C.CH_3)_2, C_3H_7$	$CH_3.C.CH_3, C_3H_{7\,iso}$	$CH_3.C.CH_3, (CH_3)_3$	$C:(CH_3)_2, C:(C_2H_5)_2, CH_3$	$(CH_3.C.C_2H_5)_2$	$CH_3.C.CH_3.CH_3.C.C_3H_7$	$CH_3.C.CH_3.CH_3.C.C_3H_7, CH_3$	$CH_3.C.CH_3, CH_3.C.CH_3, CH_3$	$CH_3.C.(CH_3)_2, CH_3.C.C_2H_5$	Summe
CH_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
C_2H_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
C_3H_8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
C_4H_{10}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
C_5H_{12}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
C_6H_{14}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
C_7H_{16}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9
C_8H_{18}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18
C_9H_{20}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35
$C_{10}H_{22}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75
$C_{11}H_{24}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	159
$C_{12}H_{26}$	1	1	1	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	1	354
$C_{13}H_{28}$	3	3	5	18	9	6	3	3	1	3	2	2	2	2	16	6	2	3	4	4	3	
$C_{14}H_{30}$	12	6	12	60	24	20	6	6	2	6	7	6	7	6	48	18	4	6	12	10	10	
$C_{15}H_{32}$	28	10	26	150	50	50	10	10	2	10	14	11	14	11	108	40	6	10	28	22	20	—
$C_{16}H_{34}$	66	15	45	315	90	105	15	15	3	15	29	23	29	23	216	75	9	15	55	43	39	
$C_{17}H_{36}$	126	21	75	588	147	196	21	21	8	21	48	38	48	38	384	126	12	21	96	76	63	—
$C_{18}H_{38}$	236	28	112	1008	224	336	28	28	4	28	79	64	79	64	640	196	16	28	154	121	100	—
$C_{19}H_{40}$	396	36	164	1620	324	540	36	36	4	36	116	95	116	95	1000	288	20	36	232	190	144	—
$C_{20}H_{42}$	651	45	225	2475	450	825	45	45	5	45	169	141	169	141	1488	405	25	45	333	277	205	—
Anzahl der Arten	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71	

Die zweite Reihe ist um eine Stelle nach rechts geschoben, weil ihr Anfangsglied ein Kohlenstoffatom mehr hat, als die erste Reihe. In den späteren Tabellen sind solche analytische Reihen nach der Zahl der Kohlenstoffatome des Anfangsgliedes untereinander geschrieben.

Die Summe dieser zwei analytischen Reihen ist gleich der zweiten Reihe um eine Stelle nach links geschoben.

4. Die homologen Reihen der Paraffine mit drei gleichen Seitengruppen, wenn diese zusammen oder in zwei oder drei Glieder getrennt verschoben werden, geben folgende drei Reihen:

RRR	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RR—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R—R—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
	1	2	6	10	19	28	44	60	85	110 . . .

Die Summe dieser drei analytischen Reihen ist gleich der dritten Reihe um zwei Stellen nach links verschoben.

5. Die homologen Reihen der Paraffine mit vier gleichen Seitengruppen, wenn diese zusammen oder getrennt verschoben werden, geben folgende sechs Reihen:

R_4	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
R_3—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R_2—R_2		1	2	4	6	9	12	16	20	25 . . .
R_2—R—R			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
R—R_2—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R—R				1	3	9	19	38	66	110 . . .
	1	3	9	19	38	66	110	170	255	365 . . .

Die Summe dieser sechs analytischen Reihen ist gleich der sechsten Reihe um drei Stellen nach links verschoben.

6. Die homologen Reihen der Paraffine mit fünf gleichen Seitengruppen, wenn sie zusammen oder getrennt verschoben werden, geben folgende zehn analytischen Reihen:

R_5	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
R_4—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R_3—R_2		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R_3—R—R			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
R—R_3—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R_2—R_2—R			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
R_2—R—R_2			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R_2—R—R—R				1	5	15	35	70	126	210 . . .
R—R_2—R—R				1	5	15	35	70	126	210 . . .
R—R—R—R—R					1	3	12	28	66	126 . . .
	1	3	12	28	66	126	236	396	651	1001 . . .

Hier ist auch die Summe der analytischen Reihe gleich der letzten Reihe, um vier Stellen nach links verschoben. Diese Regel ist also allgemein.

Auf diese Weise können wir die Isomeriereihen der Paraffine mit sechs und mehreren Seitengruppen finden.

Ueber die Regelmässigkeiten dieser Reihen und ihren Zusammenhang wird später noch gesprochen werden.

II. Die Isomerien homologer Paraffine mit einer oder mehreren ungleichen Seitengruppen.

1. Die homologen Reihen der Paraffine mit einer heterogenen Seitengruppe (RR'), wenn dieselbe verschoben wird, haben folgende Isomerien:

RR' 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 . . .

2. Die homologen Reihen der Paraffine mit zwei ungleichen Seitengruppen (R : R' = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 2, 2 : 3, 2 : 4 . . .) z. B.

$$CH_3 \ldots \underset{CH_3}{CH} . \underset{C_2H_5}{CH} \ldots CH_3 \quad \text{oder} \quad CH_3 \ldots \underset{CH_3}{CH} . \underset{(CH_3)_2}{C} \ldots CH_3,$$

wenn sie zusammen oder getrennt verschoben werden, geben folgende zwei Reihen:

RR'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 . . .
R—R'		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
	1	3	6	10	15	21	28	36	45	55 . . .

Die Summe dieser zwei analytischen Reihen ist gleich der zweiten Reihe, verschoben um eine Stelle nach links.

3. Die homologen Reihen der Paraffine mit drei ungleichen Seitengruppen bestehen aus folgenden analytischen Reihen:

a) R : R : R' = 1 : 1 : 1, 2 : 2 : 2 . . . z. B.

$$CH_3 \ldots \underset{CH_3}{CH} . \underset{CH_3}{CH} . \underset{(CH_3)_2}{C} \ldots CH_3$$

RR'R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RRR'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 . . .
RR'—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR—R'		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R—RR'		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R—R'—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R'			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
	2	6	16	30	54	84	128	180	250	330 . . .

b) R : R : R' = 1 : 1 : 2, 2 : 2 : 3 . . . z. B.

$$CH_3 \ldots \underset{CH_3}{CH} . \underset{CH_3}{CH} . \underset{C_2H_5}{CH} \ldots CH_3$$

RR'R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RRR'		1	2	3	4	5	6	7	8	9 . . .
RR'—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR—R'			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R—RR'			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R—R'—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R'				1	4	10	20	35	56	84 . . .
	1	3	10	20	39	63	100	144	205	275 . . .

c) R : R : R′ = 1 : 1 : 3; R = normal Propyl.

RR′R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RRR′			1	2	3	4	5	6	7	8 . . .
RR′—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR—R′				1	3	6	10	15	21	28 . . .
R—RR′				1	3	6	10	15	21	28 . . .
R—R′—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R′					1	4	10	20	35	56 . . .
	1	2	7	14	29	48	79	116	169	230 . . .

d) R : R : R′ = 1 : 1 : 3; R = Isopropyl.

RR′R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5 . . .
RRR′				1	2	3	4	5	6	7 . . .
RR′—R		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR—R′					1	3	6	10	15	21 . . .
R—RR′					1	3	6	10	15	21 . . .
R—R′—R			1	2	6	10	19	28	44	60 . . .
R—R—R′						1	4	10	20	35 . . .
	1	2	6	11	23	38	64	95	141	194 . . .

In den letzten vier Fällen haben die Seitengruppen je zwei Ordnungen gehabt; deswegen sind die Summen der analytischen Reihen gleich der Summe der letzten zwei Reihen. Diese Reihen sind demnach aus zwei Reihen zusammengesetzt.

e) R : R′: R″ = 1 : 1 : 2.

$CH_3 \ldots CH . C —— CH \ldots CH_3$

$CH_3\ (CH_3)_2\ C_2H_5$

RR″R′	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 . . .
RR′R″		1	2	3	4	5	6	7	8	9 . . .
R′RR″		1	2	3	4	5	6	7	8	9 . . .
RR″—R′		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
R—R″R′		1	3	6	10	15	21	28	36	45 . . .
RR′—R″			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R—R′R″			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R′R—R″			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R′—RR″			1	3	6	10	15	21	28	36 . . .
R—R″—R′			1	4	10	20	35	56	84	120 . . .
R—R′—R″				1	4	10	20	35	56	84 . . .
R′—R—R″				1	4	10	20	35	56	84 . . .
	1	6	18	40	75	126	196	288	405	550 . . .

Da hier die Seitengruppen drei verschiedene Ordnungen haben, ist die Summe der analytischen Reihen gleich der Summe der letzten drei Reihen. Diese Reihe ist demnach aus drei Reihen zusammengesetzt. Diese Regel ist allgemein: die Hauptreihe ist aus so vielen Reihen zusammengesetzt, als die Seitengruppen Ordnungen besitzen. Um die Tabellen zu verkürzen, werden wir von jetzt an nur die letzten analytischen Reihen verschiedener Ordnung angeben.

f) R : R′ : R″ = 1 : 2 : 3; R″ = Propyl.

R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	165	. . .
R—R′—R″			1	4	10	20	35	56	84	. . .
R′—R—R″			1	4	10	20	35	56	84	. . .
	1	4	12	28	55	96	154	232	333	. . .

g) R : R′ : R″ = 1 : 1 : 3; R″ = Isopropyl.

R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	165	. . .
R—R′—R″				1	4	10	20	35	56	. . .
R′—R—R″				1	4	10	20	35	56	. . .
	1	4	10	22	43	76	124	190	277	. . .

h) R : R′ : R″ = 1 : 2 : 2.

CH_3

$CH_3 \ldots CH . CH . C \ldots CH_3$

$CH_3 \; C_2H_5 \; C_2H_5$

R—R′—R″	1	4	10	20	35	56	84	124	. . .
R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	. . .
R′—R—R″		1	4	10	20	35	56	84	. . .
	2	9	24	50	90	147	224	324	. . .

i) R : R′ : R″ = 1 : 2 : 3; R″ = Propyl.

R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	. . .
R—R′—R″		1	4	10	20	35	56	84	. . .
R′—R—R″			1	4	10	20	35	56	. . .
	1	5	15	34	65	111	175	260	. . .

j) R : R′ : R″ = 1 : 2 : 3; R″ = Isopropyl.

R—R″—R′	1	4	10	20	35	56	84	120	. . .
R—R′—R″			1	4	10	20	35	56	. . .
R′—R—R″				1	4	10	20	35	. . .
	1	4	11	25	49	86	139	211	. . .

4. Homologe Reihen der Paraffine mit vier ungleichen Seitengruppen.

a) R : R : R : R′ = 1 : 1 : 1 : 1.

$CH_3 \ldots CH . CH . CH . C \ldots CH_3$

$CH_3 \; CH_3 \; CH_3(CH_3)_2.$

R—R—R—R′	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R—R—R′—R	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
	2	10	30	70	140	252	420	660	. . .

b) R : R : R : R′ = 1 : 1 : 1 : 2.

R—R—R′—R	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R—R—R—R′		1	5	15	35	70	126	210	. . .
	1	6	20	50	105	196	336	540	. . .

c) R : R : R : R' = 1 : 1 : 1 : 3.

R—R—R'—R	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R—R—R—R'			1	5	15	35	70	126	. . .
	1	5	16	40	85	161	280	456	. . .

d) R : R : R : R' = 1 : 1 : 1 : 3; R' = Isopropyl.

R—R—R'—R	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R—R—R—R'				1	5	15	35	70	. . .
	1	5	15	36	75	141	245	400	. . .

e) R : R : R' : R' = 1 : 1 : 1 : 1.

R—R—R'—R'	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R—R'—R—R'	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R—R'—R'—R	1	3	9	19	38	66	110	170	. . .
R'—R—R—R'	1	3	9	19	38	66	110	170	. . .
	4	16	48	108	216	384	640	1000	. . .

f) R : R : R' : R' = 1 : 1 : 2 : 2.

R—R—R'—R'		1	5	15	35	70	126	210	. . .
R—R'—R—R'		1	5	15	35	70	126	210	. . .
R—R'—R'—R	1	3	9	19	38	66	110	170	. . .
R'—R—R—R'			1	3	9	19	38	66	. . .
	1	5	20	52	117	225	400	656	. . .

g) R : R : R' : R'' = 1 : 1 : 1 : 2.

R—R—R'—R''		1	5	15	35	70	126	210	. . .
R—R'—R—R''		1	5	15	35	70	126	210	. . .
R'—R—R—R''		1	5	15	35	70	126	210	. . .
R'—R—R''—R	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R'—R''—R—R	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
R—R'—R''—R	1	5	15	35	70	126	210	330	. . .
	3	18	60	150	315	588	1008	1620	. . .

Diese letzte Reihe würde bei der vollständigen Analyse 48 ana-tische Reihen geben.

Die homologen Reihen der Paraffine mit ungleichen Seitengruppen achsen ebenso nach gewissen Regeln und stehen untereinander im usammenhange, aber sie unterscheiden sich von den homologen Reihen it gleichen Seitengruppen, wie wir weiter sehen werden.

III. Uebersicht der homologen Reihen.

Die Natur der homologen Reihen können wir durch folgende egel ausdrücken.

Die mehr, als eine Seitengruppe enthaltenden homologen Reihen nd der Summe der verschiedenen regelmässigen Reihen gleich. Die rsache liegt in der Natur der Sache: mehrere Gruppen werden bei iesen Operationen in zwei, drei u. s. w. Glieder getrennt, bis sie in ie einzelnen Gruppen zerfallen sind; alle diese Fälle haben aber ihre

homologen Reihen. Wie diese analytischen Reihen eine unter der anderen geschrieben sein sollen, ist durch die Zahl der Kohlenstoffatome des Anfangsgliedes bedingt.

Die gleichen Seitengruppen können nur eine Ordnung haben; die ungleichen aber, wenn ihre Zahl grösser ist, als zwei, können verschiedene Ordnungen haben. Die homologen Reihen mit gleichen Seitengruppen entstehen also durch analytische Operationen einer Ordnung, dagegen die homologen Reihen mit ungleichen Seitengruppen aus den Operationen mehrerer Ordnungen. Die ersten Reihen sind demnach einfach, die zweiten zusammengesetzt. Darin liegt die Ursache, dass die einfachen Reihen den analytischen Reihen der getrennten Seitengruppenverschiebungen gleich sind, die zusammengesetzten Reihen bestehen aber aus der Summe der analytischen Reihen getrennter Seitengruppenverschiebungen verschiedener Ordnungen.

Die Verschiebung der Seitengruppen ist sehr verschieden, aber dennoch ist sie nur zweierlei Art, da die symmetrisch geordneten Gruppen nach einer und die unsymmetrisch geordneten nach einer anderen Regel verschoben werden. Die Zahl der unsymmetrischen Seitengruppenverschiebungen ist grösser, als die der symmetrischen; deswegen ist die Zahl ihrer Isomerien grösser und ihre homologen Reihen wachsen schneller, als bei den symmetrischen Seitengruppen.

Homologe Reihen mit gleichen Seitengruppen gehören zu den symmetrischen Combinationen. Homologe Reihen mit ungleichen Seitengruppen, welche verschiedene Ordnungen haben können, sind eine Zusammensetzung verschiedener, entweder nur unsymmetrischer oder theilweise symmetrischer und unsymmetrischer Reihen. Um den Zusammenhang dieser Reihen zu überblicken, werde ich die Reihen mit 1, 2, 3 . . . unsymmetrischen und symmetrischen Seitengruppen in zwei Tabellen ordnen.

I. Homologe Reihen der Paraffine mit unsymmetrischen Seitengruppen.

O	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	. . .
(R_2)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	. . .
R_2	1	3	6	10	15	21	28	36	45	55	66	. . .
R_3	1	4	10	20	35	56	84	120	165	220	286	. . .
R_4	1	5	15	35	70	126	210	330	495	715	1001	. . .
R_5	1	6	21	56	126	252	462	792	1287	2002	3003	. . .
R_6	1	7	28	84	210	462	924	1716	3003	5005	8008	. . .
R_7	1	8	36	120	330	792	1716	3432	6435	11440	19448	. . .
R_8	1	9	45	165	495	1287	3003	6435	12870	24310	43758	. . .
R_9	1	10	55	220	715	2002	5005	11440	24310	48620	92378	. . .
R_{10}	1	11	66	286	1001	3003	8008	19448	43758	92378	184756	. . .
u. s. w.												

II. Homologe Reihen der Paraffine mit symmetrischen Seitengruppen.

O	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	. . .
R	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	. . .
R_2	1	2	4	6	9	12	16	20	25	30	36	. . .
R_3	1	2	6	10	19	28	44	60	85	110	146	. . .
R_4	1	3	9	19	38	66	110	170	255	365	511	. . .
R_5	1	3	12	28	66	126	236	396	651	1001	1512	. . .
R_6	1	4	16	44	110	236	472	868	1519	2520	4032	. . .
R_7	1	4	20	60	170	396	868	1716	3235	5720	9752	. . .
R_8	1	5	25	85	255	651	1519	3235	6470	12190	21942	. . .
R_9	1	5	30	110	365	1001	2520	5720	12190	24310	46252	. . .
R_{10}	1	6	36	146	511	1512	4032	9752	21942	46252	92504	. . .
u. s. w.												

Aus diesen Tabellen sieht man, dass nicht nur die Reihen nach gewissen Regeln wachsen, sondern dass sie auch untereinander in gewissem Zusammenhange stehen. Dieses zeigt sich schon auf den ersten Blick, da die horizontalen Reihen den entsprechenden verticalen gleich sind.

Bezeichnet man mit U_K ($K = 1, 2, 3 \ldots$) das allgemeine Glied einer in der unsymmetrischen Tabelle vorkommenden unendlichen Reihe und V_K das allgemeine Glied der nächstfolgenden Reihe, so wird, wie man leicht ersieht:

$$U_K = V_{K+1} - V_K.$$

Das Wachsen unsymmetrischer Reihen lässt sich also durch folgende allgemeine Formel ausdrücken:

$$N_o^c = \frac{(c + o - 2)!}{(c-1)(o-1)!}$$

Die in der symmetrischen Tabelle vorkommenden Reihen sind nicht so einfach wie jene der unsymmetrischen, weil sie aus Zahlen zweier verschiedener Reihen zusammengesetzt sind, welche alternirend nacheinander kommen. Wenn die an den unpaaren und paaren Stellen vorkommenden Zahlen dieser Reihen in zwei neue Reihen getrennt werden, dann lässt sich das Wachsen für jede dieser neugebildeten Reihen durch eine speciell nur für jede einzelne Reihe geltende Formel ausdrücken.

Ausserdem stehen auch die symmetrischen und unsymmetrischen Reihen untereinander in Beziehung, was man durch einen Vergleich finden kann.

Wie mittels symmetrischer und unsymmetrischer Reihen die homologen Isomerie-Arten der Paraffine gefunden werden können, ist aus den Analysen ersichtlich.

Die allgemeine Reihe der Paraffine haben wir in homologe Arten getrennt, welche entweder einfach oder zusammengesetzt

sind. Die einfachen homologen Arten enthalten gleiche Seitengruppen; z. B.:

$$CH_3 \ldots \underset{R}{CH} \ldots CH_3,\quad CH_3 \ldots \underset{R}{CH} . \underset{R}{CH} \ldots CH_3 \text{ u. s. w.}$$

Diese Reihen sind immer symmetrisch. Die zusammengesetzten homologen Arten enthalten dieselben, aber ungleichen Seitengruppen, welche verschieden geordnet werden können; z. B.:

$$1)\ CH_3 \ldots \underset{R}{CH} . \underset{R}{CH} . \underset{R'}{CH} \ldots CH_3 \text{ und } CH_3 \ldots \underset{R}{CH} . \underset{R'}{CH} . \underset{R}{CH} \ldots CH_3$$

$$2)\ CH_3 \ldots \underset{R}{CH} . \underset{R'}{CH} . \underset{R''}{CH} \ldots CH_3,\quad CH_3 \ldots \underset{R}{CH} . \underset{R''}{CH} . \underset{R'}{CH} \ldots CH_3 \text{ und}$$

$$CH_3 \ldots \underset{R'}{CH} . \underset{R}{CH} . \underset{R''}{CH} \ldots CH_3$$

Diese Reihen sind also aus soviel einfachen Reihen zusammengesetzt, als ihre Seitengruppen Ordnungen haben. Diese einfachen Reihen sind aber entweder unsymmetrisch oder symmetrisch.

Es ist möglich, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften einfacher Homologen (mit gleichen oder ungleichen, aber mit denselben und gleich geordneten Seitengruppen) eine grössere Regelmässigkeit zeigen werden. Für diesen Vergleich fehlt aber das nöthige Material.

---

344. Victor Meyer und Max von Recklinghausen: Vorarbeiten zu einer Untersuchung über Dampfdichtebestimmung bei extremen Hitzegraden.

(Eingegangen am 24. Juli.)

I. Einleitende Bemerkungen, von V. Meyer.

In meinem auf der Lübecker Naturforscherversammlung 1895 gehaltenen Vortrage: »Probleme der Atomistik« habe ich die Nothwendigkeit betont, wenn irgend möglich Dampfdichtebestimmungen bei Temperaturen zwischen 2000—3000° auszuführen, während die Widerstandsfähigkeit der Gefässe solche bisher nur bei 1600°, 1700° und allenfalls — in den neuesten Versuchen von H. Biltz — bei 1800° gestattet. Ich kündigte auch an, dass ich Gefässe aus widerstandsfähigem Material gewonnen habe, welche erst im Knallgasgebläse schmelzen und deren Schmelzpunkt weit höher, als der des Platiniridiums liegt, dass es mir gelungen sei, kleine Gefässe aus diesem Materiale vollkommen gasdicht

zu brennen, und ich sprach die Hoffnung aus, dass die Technik im Stande sein werde, auch die grossen, für die Dichtebestimmung erforderlichen Gefässe in gasdichter Form herzustellen. Ich stellte mir diese Aufgabe leichter vor, als sie sich thatsächlich erwies, und hoffte zuversichtlich, schon bald neue Resultate mittheilen zu können. Seither sind ca. 2 Jahre verflossen, in welchen ich — in Gemeinschaft mit Dr. M. von Recklinghausen und neuerdings Dr. M. Bodenstein — unablässig an der Aufgabe gearbeitet habe, die grossen Gefässe, deren Herstellung aus der Masse sehr gut gelungen ist, vollkommen gasdicht zu machen. Die Versuche, welche Dr. von Recklinghausen theils in Heidelberg, theils in verschiedenen Fabriken zu Berlin, Fürstenwalde und Frankfurt a. M. anstellte, werden auch jetzt eifrig fortgesetzt, allein noch heute sehe ich nicht ab, in wie langer Zeit dieselben beendet sein werden. Unter diesen Umständen möchte ich nicht mehr zögern, denjenigen Theil der Untersuchung zu veröffentlichen, welcher von meinem früheren Assistenten Dr. M. von Recklinghausen zu Ende geführt worden ist. Dr. von Recklinghausen befindet sich jetzt in der Industrie in England und kann diese Arbeit nicht weiter fortführen, die Fortsetzung hat aber Hr. Dr. M. Bodenstein übernommen, und ich erwarte von seinen Arbeiten den endlichen Erfolg.

Im Folgenden sind die von Dr. von Recklinghausen auf meinen Wunsch ausgeführten Versuche genau beschrieben — hoffentlich kann eine weitere Berichterstattung in nicht allzuferner Zeit erfolgen.

Bevor wir zur Beschreibung der Versuche übergehen, möchte ich noch Folgendes bemerken: Um Dampfdichtebestimmungen bei Temperaturen vorzunehmen, die zwar noch nicht extrem hoch sind, jedoch erheblich höher liegen, als der Schmelzpunkt des Platins, hat auf meinen Wunsch Hr. Heräus in Hanau die ausserordentliche Liebenswürdigkeit gehabt, zu versuchen, ob sich Gefässe aus Platiniridium herstellen lassen. Solches ist zwar unmöglich bei Anwendung reinen Iridiums sowie einer Legirung, welche mehr, als 25 pCt. davon enthält. Dagegen gelang es nach verschiedenen Versuchen, ein Dampfdichtegefäss nebst umgebender Muffel aus einer Legirung herzustellen, die 25 pCt. Iridium und 75 pCt. Platin enthält. Diese Legirung hat einen sehr viel höheren Schmelzpunkt, als Platin, wie durch folgende Versuche gezeigt wird. Wir schmolzen zwei ganz gleiche, längliche Blechausschnitte einerseits aus Platin, andererseits aus der Legirung an einen Glasstab und führten die so erzeugte Gabel in eine Knallgasflamme ein. Zuerst wurde sie nur bis in den äussersten kälteren Rand der Flamme geführt, sodass beide Zinken derselben ungeschmolzen blieben. Dann wurde sie langsam mehr und mehr in den heissen Theil der Flamme geführt. Als man sich diesem näherte,

schmolz plötzlich die Zinke aus Platin, diejenige aus Platiniridium blieb indessen vollkommen unverändert. Die Gabel musste nun noch mehrere Centimeter weit dem heissesten Theile der Flamme genähert werden, um auch das Platiniridium zum plötzlichen Schmelzen zu bringen. Dieser Versuch beweist die grosse Verschiedenheit der Schmelzpunkte, wenn gleich er natürlich eine Messung der Temperatur nicht gestattet.

Dass die Schmelzpunkte erheblich von einander entfernt liegen, beweist übrigens schon der in vorigem Jahre von M. von Recklinghausen und mir ausgeführte Versuch »Ueber die Schmelzbarkeit des Platins im Kohlengebläseofen« (diese Berichte **29**, 850).

II. Beschreibung der Versuche, von M. v. Recklinghausen.

Zuerst machte ich eine grössere Reihe von Versuchen, Graphitmasse als Material für Dampfdichtegefässe anzuwenden. Doch ergab sich, dass dieselbe dazu ungeeignet ist. Erstens brennt der Kohlenstoff bei den hohen Hitzegraden, die ich anwandte, nach kurzer Zeit so stark heraus, dass schliesslich nur der rein anorganische Bestandtheil der Graphitmasse übrig bleibt, dessen Schmelzpunkt nicht sehr hoch liegt. Ausserdem blähte sich der Graphit sehr leicht auf, und die Wandungen zerrissen. Ferner ist es mir nicht gelungen, grössere Graphitgefässe gasdicht zu erhalten, obwohl mir dies bei kleinen Tiegeln zuweilen möglich war.

Es erschien daher rathsam, nur rein anorganische Substanzen zu versuchen und den Graphit aufzugeben.

Die im Folgenden beschriebenen Materialversuche führte ich in dem Laboratorium für Thonindustrie von Hrn. E. Cramer (Berlin-Moabit), die Schmelzversuche in der Fabrik von Hrn. Dr. Elkan (Berlin), die Brennversuche in der Fabrik für Gasapparate von J. Pintsch (Fürstenwalde a. Spree) und in der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler (Frankfurt a. M.) aus.

Allen den Herren, die mich in ihren Fabriken resp. Laboratorien haben arbeiten lassen, die mich unablässig mit Rath und That unterstützt haben, sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Um die Materialien auf Feuerfestigkeit zu prüfen, musste zunächst eine Heizquelle geschaffen werden, die ungefähr diejenigen Hitzegrade gab, bei denen später Dampfdichteversuche gemacht werden sollten.

Als solche erwies sich am vortheilhaftesten die Verbrennung von Retortengraphit in Sauerstoff.

Der Ofen dazu war analog dem von Carl Langer und Victor Meyer (l. c.) benutzten Gebläseofen construirt. Nur war die Ausfütterung nicht aus Chamotte, sondern aus der später noch zu besprechenden Magnesiamasse. Auch der Rost musste 3 cm hoch mit derselben be-

legt werden; denn bei den ersten Versuchen war derselbe total weggebrannt und weggeschmolzen.

Die Anzündung des Ofens erfolgte mit Papier, Hobelspähnen und wenig Holzkohlen; auf letztere wurde, sobald sie glühten, Retortengraphit von etwa 8 mm Korngrösse aufgeschüttet. Sauerstoff wurde aus Bomben in den Windkessel gedrückt.

Es stellte sich heraus, dass die Hauptbrennzone, selbst bei starker Sauerstoffzufuhr (1000 L in wenigen Minuten), nicht höher als 10 bis 25 mm über dem Rost liegt, im Gegensatz zu den gleich grossen Luft-Kohlengebläseöfen, bei welchen die Hauptbrennzone etwa 40 mm über der Eintrittstelle der Luft liegt. In der heissesten Zone herrschte absolute Weissgluth, die den ziemlich hohen Fabrikraum, in welchem der Ofen brannte, hell erleuchtete.

Da Platin, Platiniridium, Porcellan selbstverständlich in diesem Feuer schmolzen, wurden zunächst Tiegel aus einer besonders feuerfesten Masse (1 Mol. Thonerde + 1 Mol. Kaolin) demselben ausgesetzt. Dieselben schmolzen vollkommen zusammen. Nicht besser erging es Tiegeln aus einem Gemisch von 80 pCt. Thonerde + 20 pCt. Kaolin. Einem etwa $^1/_2$-stündigen Brennversuch hielten selbst Tiegel aus reiner Thonerde nicht stand, sondern schmolzen.

Das einzige Material, das dem vollen Feuer in genügender Weise stand hielt, war Magnesia.

Wollte man sich also nicht auf geringere Hitze bei den eigentlichen Versuchen beschränken, so war es nur die Magnesia, welche weiterhin auf ihre Brauchbarkeit als Masse für Dampfdichtegefässe untersucht werden musste.

Ausser der Schwerschmelzbarkeit musste von der Magnesia verlangt werden, dass sie formbar und gasdicht zu machen sei und dass aus ihr geformte Gefässe starke einseitige Erhitzung aushielten.

Reine Magnesia hat, wie sich herausgestellt hat, einen Uebelstand, der ihre Verwendbarkeit hindert: sie bleibt nach dem Glühen immer sehr porös und hat ein derartiges Schwindungsbestreben, dass es trotz vielmaliger Sinterung bei sehr hohen Hitzegraden noch nicht möglich gewesen ist, andere als ganz einfache Formen, wie dünne Stäbe u. s. w., aus ihr zu bilden.

Es musste also die Magnesia irgendwelche Zusätze erhalten, um grossen Ansprüchen an Formbarkeit zu genügen.

Es ist nun seit längerer Zeit eine Sorte von unreiner Magnesia[1]) im Handel, die vielfach in Form von Ziegeln u. s. w. zur Ausmauerung von Oefen für hohe Temperaturen Verwendung findet.

---

[1]) Ich versuchte dieselbe auf Anrathen und mit liebenswürdigster Unterstützung des Hrn. E. Cramer (Laboratorium für Thonindustrie, Berlin-Moabit), der mir grössere Mengen derselben zur Verfügung stellte.

Sie stammt aus einem Magnesit von Veitsch in Steyermark. Sie enthält auf 100 Theile im Durchschnitt:

88.2 MgO
0.9 CaO
0.6 MnO
7.1 Fe_2O_3
0.8 Al_2O_3
2.4 SiO_2.

Sie bildet eine braunschwarze Masse. Wird dieselbe sehr hoch, etwa in einem Graphitfeuer mit starkem Luftgebläse (Platinschmelzhitze) erhitzt, so wird sie vollkommen dicht; sie saugt nicht mehr, ist durch und durch krystallinisch und klingend.

Eine Eigenschaft, die dieser Veitscher Magnesia, sowie auch der reinen Magnesia anhaftet, ist die, dass geformte Stücke, sobald sie rothglühend werden, die Tendenz haben zu zerfallen. Man kann z. B. nur sehr schwer einen rothglühend gewordenen Tiegel aus dem Ofen nehmen, ohne ihn zu zerdrücken.

Erhitzte ich jedoch geformte Stücke aus der Veitscher Magnesia einmal bis zur vollen Weissgluth, so verloren sie die Eigenschaft der Festigkeitsabnahme bei Rothgluth. Sie konnten in rothglühendem Zustand aus dem Ofen geworfen werden, ohne im Geringsten zu leiden.

Ehe ich daran ging, diese Veitscher Magnesia auf Formbarkeit zu untersuchen, machte ich noch mehrere Proben, derselben einen höheren Gehalt an MgO zu geben, um dadurch die Schwerschmelzbarkeit noch zu erhöhen. Es zeigte sich jedoch, dass Erhöhung — sowie auch Erniederung — des MgO-Gehalts nur ungünstig war, dass offenbar gerade diese Veitscher Magnesia die richtige Zusammensetzung hatte, um den an sie gestellten Ansprüchen zu genügen.

Die Formung der Magnesia kann auf mehrere Weise erfolgen.

Entweder wird Magnesiapulver mit Theer gemengt und gepresst. Das konnte bei den Formen, die ich nöthig hatte, nur mit grosser Schwierigkeit verbunden sein.

Zweitens kann Magnesia mit Wasser zu Brei angemacht und dem Trocknen und Abbinden überlassen werden. Dasselbe erfolgt aber so langsam und wenig intensiv, dass es ebenfalls für meine Zwecke ungünstig war.

Folgendes Verfahren empfiehlt sich als dasjenige, welches die günstigsten Resultate giebt. Es ist das Formen von feinem Veitscher Magnesiapulver mit kaltgesättigter Chlormagnesiumlösung, wie ich es in dem Laboratorium des Hrn. E. Cramer kennen gelernt habe.

Durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur werden die aus diesem Brei geformten Gegenstände nach 1—2 Tagen steinhart und fest; beim Erwärmen auf etwa 120—150° erfolgt das völlige Hartwerden schon nach etwa 1 Stunde. Dasselbe geht vor sich unter Bildung von Magnesiumoxychlorid. Beim Glühen bildet sich daraus wieder Magnesia zurück, indem sämmtliches Chlor in Gestalt dampf- und gas-förmiger Verbindungen entweicht.

Der Magnesia-Chlormagnesiumbrei ist nicht sehr plastisch; somit hat das Formen ziemliche Schwierigkeiten. Es ist sehr schwer, Stücke frei zu kneten, da sie zu leicht vor dem Abbinden abbrechen. Man muss in Formen arbeiten und zwar in solchen, die nicht Feuchtigkeit anziehen, da sonst aus dem Gemisch die Chlormagnesiumlösung herausgesaugt und so ihrer Vereinigung mit der Magnesia zum Oxychlorid entzogen wird.

Es empfiehlt sich, die geformten Gegenstände bald nach dem Hartwerden zu brennen, andernfalls sie vor Feuchtigkeit zu schützen. Sie fangen sonst an, Wasser anzuziehen, sogar zu zerfallen. Jedenfalls springen sie viel leichter beim Erwärmen, als frisch fertig gewordene Gegenstände.

Um die Herstellung der Dampfdichtebirnen auszuprobiren, versuchte ich zunächst, Röhren zu formen und zwar dadurch, dass ich Wachskerne allseitig mit dem Magnesia-Chlormagnesiumgemisch umgab. Das Erwärmen zum Zweck schnelleren Festwerdens ist hierbei ungünstig, da das Wachs durch Schmelzen zwischen die Magnesiatheile eindringt und so die Vereinigung derselben verhindert. Dies war noch auffallender beim Herstellen von weiteren Röhren entsprechend dem unteren, breiten, cylinderförmigen Theile der Dampfdichtebirne. Gerade bei Anfertigung dieser breiten Gefässe stellte sich heraus, dass es überhaupt nicht erlaubt ist, Magnesia um einen festen Kern geformt dem Abbinden zu überlassen. Beim Abbinden contrahirt sich die Masse und reisst, da der feste Kern nicht nachgeben kann, an der schwächsten Stelle ein. Es musste also, falls ein fester Kern verwendet werden sollte, derselbe vor dem Abbinden herausgenommen werden.

Die Dampfdichtebirnen wurden schliesslich mit Hülfe einer Form aus starkem Messingblech angefertigt[1]). Sie bestand, wie aus Fig. 1 ersichtlich, aus einer langen, engen Röhre *A*, einer kurzen breiten Röhre *C* und einem konischen Verbindungstück *B* mit röhrenförmigen Ansätzen. Alle drei Theile waren der Länge nach gespalten (*G*) und federten auseinander. Sie wurden durch Schrauben *S* zusammengepresst. Ein Messingstab *E*, der durch entsprechende Vorrichtungen *F* centrirt wurde, sparte den bei dem fertigen Gefäss

[1]) In practischer Weise construirt von Hrn. Cristiani in der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt a/M.

die Röhre bildenden Theil aus, ebenso ein cylindrischer Holzklotz *D* den breiten Theil der Birne.

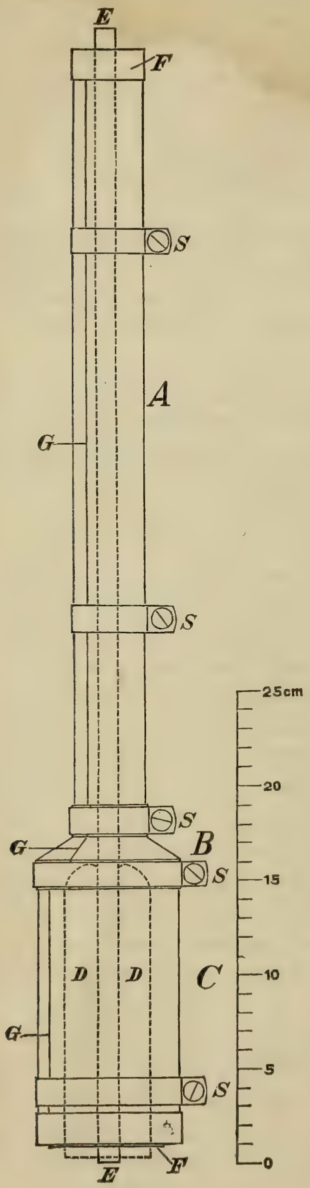


Fig. 1.

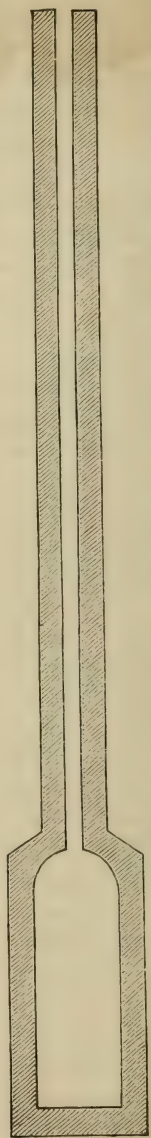


Fig. 2.

Das Herstellen der Birne, von welcher Fig. 2 ein Durchschnittsbild giebt, wurde so vorgenommen, dass die Messingform umgekehrt aufgestellt und der Messingstab in seine Führung eingeschoben wurde. Darauf wurde der dadurch gebildete Hohlraum mit dem Magnesia-Chlormagnesiumgemisch ausgestampft. War die Röhre bis zu dem conischen Theil gefüllt, so wurde der mit einer centrischen Längsbohrung versehene Holzcylinder auf den Messingstab aufgeschoben, und der dadurch gebildete Hohlmantel mit der Magnesiamasse ausgefüllt. Sobald er bis oben voll war, wurde Holzklotz und Messingstab langsam herausgezogen und durch leicht ersichtliche Manipulationen der Boden an das Gefäss angeformt. Hierauf wurde das Ganze in einem Luftbade bis auf etwa 150° erhitzt; nach einer Stunde war alles hart. Darauf wurden die Schrauben, die die Röhren zusammenpressten, gelöst; die Röhren federten auseinander und konnten von der fertig geformten Birne abgehoben werden. War das Einfüllen und Einstampfen der Magnesiamasse mit Vorsicht ge-

schehen, so verliessen die Birnen die Form ohne Luftblasen und andere Fehler.

Genau so, wie die Birnen, kann man auch jeden anderen Apparat, der hochfeuerfest sein soll, aus dem Magnesia-Chlormagnesiumgemisch herstellen. So wurde z. B. der Ofen für die Schmelzproben im Graphitsauerstofffeuer ausgefüttert.

War so das Formen der Birnen nach vielem Probiren gelungen, so blieb noch die Hauptschwierigkeit zu überwinden, das Brennen und Dichtmachen.

Wie ich mich an Proben im Kleinen überzeugte, wurden Stücke aus Veitscher Magnesia, die in der beschriebenen Weise hergestellt waren, durch Erhitzen bis zu den äusserst möglichen Temperaturen (abgesehen von Sauerstofffeuer und elektrischem Lichtbogen) völlig krystallin, steinhart, klingend, unfähig Wasser aufzunehmen und gasdicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Ein solches »Garbrennen« suchte ich zunächst vergebens im Perrot'schen Gasofen zu erreichen, dessen Temperatur sich als zu niedrig erwies. Sodann wurde mir von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a/M. in zuvorkommendster Weise ein Ofen errichtet für Leuchtgas und vorgewärmte Gebläseluft, in welchem eine Birne stehend gebrannt werden konnte. Dabei stellte sich heraus, dass die Magnesia etwas weich wird, und dass die Birne ihr eigenes Gewicht nicht mehr tragen kann und sich verbiegt. Es ist durchaus kein Schmelzen, wie das auch nach dem Versuch Seite 1930 unmöglich ist, sondern nur sehr starke Sinterung. Jedenfalls ergaben Brennversuche in diesem Ofen, dass es nöthig ist, die Birne während des Brennens der ganzen Länge nach zu unterstützen.

Da hierfür grössere Oefen erforderlich waren, wandte ich mich an die Firma Jul. Pintsch in Fürstenwalde a. Spree, welche mir in liebenswürdigster Weise ihre grossen Wassergasöfen mit Luftvorwärmung zur Verfügung stellte. Dieselben haben einen Heizraum von fast 1 cbm. Zunächst versuchte ich, die Birnen liegend zu brennen. Das ging nicht, da die Birne auf der Unterlage (weisse Magnesia) etwas fest haftete, sich infolgedessen nicht zusammenziehen konnte und jedesmal an mehreren Stellen einriss.

Endlich entschloss ich mich, die Birnen auf ein unter 45° geneigtes, ihnen genau angepasstes Bett (ebenfalls aus Magnesia — zur Verhinderung des Anklebens mit grobem, weissem Magnesiapulver bestreut —) zu legen und so zu brennen. So gelang es mir dann schliesslich, Birnen allseitig gut gebrannt zu erhalten — nur waren dieselben noch nicht hoch genug, d. h. bis zum Gasdichtwerden, gebrannt.

Leider konnte ich in den Oefen eine höhere Temperatur nicht erzeugen, welche die Heizquelle, das Wassergas, an und für sich hätte

geben können. Aber die Oefen wären, da sie mit Chamotte ausgefüttert sind, zusammengeschmolzen. Kam es doch öfters vor, dass von der — besten — Chamotte Tropfen auf die Magnesia abfielen, welche dieselbe total zerfrassen. Wollte man die Oefen mit Veitscher Magnesiaziegeln ausfüttern, dann würden sie die mit Wassergas erzeugbare, sehr hohe Temperatur an und für sich aushalten. Aber die Veitscher Magnesiaziegel sind nicht in der hohen Temperatur gebrannt, welche sie bei dem Birnenbrennen auszuhalten hätten. Sie würden auf der dem Hauptfeuer exponirten Seite stärker sintern als auf der anderen. Dadurch würde es zu Rissen und Einstürzen kommen.

Erst wenn man sich entschlösse, Veitscher Magnesiaziegel bei der gleichen Temperatur zu brennen, bei der sie für das Brennen der Birnen gebraucht würden, wären sie ein taugliches Material zur Ausfütterung der Wassergasöfen.

Wollte man versuchen, in einem mit starkem Gebläse getriebenen Graphitfeuer zu brennen, so würde dies ungeheure Graphitmengen verschlingen. Bei Anwendung von Kohlen würde die Schlacke die Magnesia auf die Dauer ganz zerfressen.

Jedenfalls hat das Wassergas vor allen anderen technischen Heizstoffen den Vortheil, dass es die höchsten Temperaturen geben kann und bequem zu handhaben ist.

Nachdem es mir nicht gelungen war, die Magnesia gar zu brennen, musste auf andere Weise versucht werden, sie dicht zu machen.

Die ersten derartigen Versuche erschienen aussichtsreich. Bei einem Brennversuch waren einmal Chamottetropfen auf Stücke weissglühender Magnesia gekommen; an der Stelle selbst war die Magnesia total zerfressen; aber von ihr aus verbreitete sich über einen grossen Theil des Magnesiastückes eine schöne, absolut dichte Glasur.

Nun ist es mir aber trotz mannigfachst variirter Versuche nie gelungen, diese Glasur künstlich hervorzurufen, weder durch Bestreichen der vorgeglühten Stücke mit reinem, aufgeschlämmtem Chamottepulver in dicker oder dünner Schicht, noch mit Mischungen derselben mit verschiedenen Procenten Magnesia oder Chlormagnesium. Es scheint, als ob sich diese Chamottemagnesiagläser nur bilden können, wenn beide in heller Gelb- oder Weiss-Gluth zusammenkommen.

Ebensowenig Erfolg hatten Glasirversuche mit verschiedenen reinen oder mit Magnesia vermischten Substanzen, wie: leicht oder schwer schmelzbare Glasuren, Glaspulver, Feldspath, Eisenoxyd, Thone, Wasserglas, Borsäure, Kaolin u. s. f.

Leicht schmelzbare Substanzen werden von der Magnesia eingesaugt, schwer schmelzbare werden von ihr abgestossen.

Zuletzt versuchte ich auch, gebrannte Magnesiastücke mit starker Chlormagnesiumlösung zu tränken, zu brennen, um MgO-Abscheidung in den Poren zu erhalten und dies öfters zu wiederholen, um die

Poren ganz zu schliessen. Es gelang mir jedoch nicht, ein Dichterwerden der Magnesia zu erreichen.

Im Ganzen sind die Versuche, die Magnesia als Material für Dampfdichtegefässe und Luftpyrometer zu benutzen, aussichtsreich. Ich wiederhole, dass es bereits gelungen ist, kleine Stücke gasdicht zu brennen. Mit grossen Gefässen sind die Versuche soweit gediehen, dass es nur noch eines genügend grossen Raumes bedarf, von gleicher Temperatur, wie ich sie beim Dichtbrennen der kleineren Stücke anwandte. Es ist wohl Aussicht vorhanden, dass dies in einiger Zeit möglich sein wird, und dann glaube ich, dass meine Vorarbeiten für denjenigen, welcher gasometrische Untersuchungen oberhalb 2000° ausführen will, von Nutzen sein werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

345. Victor Meyer und Ernst Saam: Ueber den zeitlichen Verlauf der Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Es ist bekannt, dass langsam verlaufende Reactionen in tropfbaren Flüssigkeiten zeitlich einen normalen, durch bestimmte Gesetzmässigkeit geregelten Verlauf nehmen, während bei Gasen meistens das umgekehrte der Fall ist. Nur in seltenen Fällen — bei der Verbindung des Chlorknallgases zu Salzsäure unter ganz bestimmten Bedingungen, bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs, des Jodwasserstoffgases durch Erhitzen und in wenigen anderen Fällen — nimmt die Reaction einen zeitlich normalen Verlauf, während häufig — so namentlich bei der langsamen Verbindung von Knallgas zu Wasser — keine Regelmässigkeit zu beobachten ist, sondern der Verlauf der Reaction durch die sich in jedem Versuche anders geltend machende Contactwirkung der Gefässwände in vollständig unregelmässiger Weise geleitet wird. Sehr eingehende Untersuchungen von van t' Hoff, V. Meyer und seinen Mitarbeitern Krause und Askenasy haben dies aufs deutlichste gezeigt. Von Letzteren ist nachgewiesen, dass 2 auf denkbar sorgfältigste Weise gereinigte Knallgasproben, in 2 ganz gleichartige Glasgefässe eingeschmolzen und gleichzeitig in demselben Bade von P_2S_5 Dampf erhitzt, sich oft so verschiedenartig verhalten, dass z. B. bei gleich lange dauernder Erhitzung die eine Kugel kaum 10, die andere 90 oder selbst 100 pCt. Wasser erzeugte.

Da sonach Flüssigkeiten im Allgemeinen zeitlich regelmässig, Gase meistens zeitlich vollkommen unregelmässig reagiren, so erschien es von Interesse zu prüfen, wie der zeitliche Verlauf von Reactionen sich gestalten werde, welche zwischen einem Gase und

einer Flüssigkeit sich abspielen und welche einen so langsamen Verlauf nehmen, dass die Messung der Geschwindigkeit leicht ausführbar ist. Solche Reactionen wurden bisher wenig beobachtet, sind aber durch die Arbeit von V. Meyer und M. v. Recklinghausen näher bekannt geworden und untersucht worden. Ausgezeichnete Beispiele dieser Art sind die Einwirkung von Wasserstoff auf eine Lösung von übermangansaurem Kali und die gleiche Reaction des Kohlenoxydes. Diese beiden Gase werden beim Schütteln mit Permanganatlösung ganz langsam oxydirt, und zwar werden sie, wenn die Lösung neutral oder alkalisch ist, vollständig absorbirt, während bei Anwendung angesäuerter Lösungen des Oxydationsmittels gleichzeitig Sauerstoff entbunden wird.

Die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch neutrale oder alkalische Lösungen von Kaliumpermanganat gab daher ein bequemes Mittel an die Hand, den zeitlichen Verlauf der Auflösung eines Gases durch eine chemisch darauf wirkende Flüssigkeit messend zu verfolgen. Die Versuche wurden möglichst im Anschlusse an diejenigen von V. Meyer und M. von Recklinghausen angestellt.

Oxydation von Wasserstoff durch Permanganat.

Zu den Versuchen diente stets eine ausgekochte Lösung von übermangansaurem Kalium und ein aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelter Wasserstoff. Flüssigkeit und Gas kamen in ein starkwandiges, cylindrisches, in $^1/_{10}$ ccm getheiltes Reagenzrohr, welches, nach Einfüllung und Ablesung des Gasvolumens bei Atmosphärendruck, mit einem Gummistopfen dicht verschlossen wurde. Das Rohr wurde dann auf eine Schüttelmaschine gebracht und eine gewisse Zeit geschüttelt. Dann wird es unter Permanganatlösung geöffnet und das Niveau der Flüssigkeit, wieder bei Atmosphärendruck, abgelesen. So konnte die Abnahme des Gasvolumens in bestimmten Zeiträumen controllirt werden.

Versuche mit 5-procentiger Permanganatlösung bei 25°.

Angewandt wurde stets ein grosser Ueberschuss von Permanganat, ferner — im folgenden Versuche — 33 ccm Wasserstoff. Die beobachteten Volumina waren die folgenden:

Dauer des Schüttelns:	Uebrigbleibender Wasserstoff:
5 Minuten	32 ccm
10 »	31 »
15 »	30 »
20 »	29 »
25 »	28 »
30 »	27 »
35 »	26 »
40 »	25 »

Es ergab sich also eine regelmässige Abnahme von 1 ccm Gas pro 5 Minuten.

Ein gleiches Resultat erhielten wir bei einem zweiten Versuche, in welchem 9 ccm Wasserstoff angewandt wurden:

Dauer des Schüttelns:	Uebrigbleibender Wasserstoff:
5 Minuten	8 ccm
10 »	7 »
15 »	6 »
20 »	5 »
25 »	4 »
30 »	3 »

Versuch mit $2^1/_2$-procentiger Lösung.

Diese Verringerung der Concentration übte keinen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaction aus. Es ergab sich bei Anwendung von 30.3 ccm Wasserstoff folgendes Resultat:

Es blieben unverändert:

	Wasserstoff
nach 5 Minuten	29.3 ccm
» 10 »	28.3 »
» 15 »	27.3 »
» 20 »	26.4 »
» 25 »	25.4 »
» 30 »	24.4 »

Sehr viel geringer wird aber die Geschwindigkeit, wenn man die Verdünnung weiter steigert und die Concentration bis auf $^1/_2$ pCt. sinken lässt.

Dauer des Schüttelns in Minuten:	Uebrigbleibender Wasserstoff in:
5 Minuten	13.5 ccm
10 »	13 »
15 »	12.5 »
20 »	12 »
25 »	11.6 »

Ein weiterer Versuch mit 16.5 ccm Wasserstoff ergab nach

5 Minuten	16 ccm
10 »	15.4 »
20 »	14.9 »
25 »	14.4 »
30 »	13.9 »

Bei einem Versuche mit einer $^1/_{10}$-procentigen Lösung war die Oxydation eine ungemein langsame; erst nach einstündigem Schütteln wurde eine Abnahme von 1 ccm constatirt.

Versuche mit Kohlenoxyd.

Auch Kohlenoxyd wird durch Permanganatlösung in zeitlich recht regelmässiger Weise oxydirt. Wir verwandten 35.8 ccm reines Kohlenoxyd und schüttelten dasselbe in der früher beschriebenen Weise mit einem grossen Ueberschusse von 5-proc. Permangatlösung bei 17°. Es ergab sich:

Dauer des Schüttelns in Minuten:	Unverändertes Kohlenoxyd:	Differenz:
5 Minuten	33.4 ccm	
		2.3 ccm
10 »	31.1 »	
		2.5 »
15 »	28.6 »	
		2.4 »
20 »	26.2 »	
		2.3 »
25 »	23.9 »	
		2.5 »
30 »	21.4 »	

Es werden also in 5 Minuten je 2.4 ccm oxydirt. Das Kohlenoxyd erweist sich also bei weitem leichter oxydirbar, als der Wasserstoff.

Versuche mit Methan und seinen Homologen.

Wie bekannt, sind diese Kohlenwasserstoffe bei weitem schwieriger verbrennlich, als der Wasserstoff. Dem entsprechend fanden wir, dass sie auch durch Permanganatlösung bei weitem schwieriger oxydirt werden.

Bei der näheren Prüfung ergab sich, dass dieselben um so schwieriger oxydirt werden, je höher sie in der homologen Reihe stehen.

Das Methan

war aus Zinkmethyl und Wasser bereitet. Es wurde mit 5-proc. Permanganatlösung geschüttelt. Angewandt wurden 13.3 ccm Gas. Es ergab sich:

Dauer des Schüttelns in Minuten:	Unverändertes Methan:	Differenz:
5 Minuten	13 ccm	
		0.3 ccm
10 »	12.7 »	
		0.3 »
15 »	12.4 »	
		0.3 »
20 »	12.1 »	
		0.3 »
25 »	11.7 »	
		0.3 »
30 »	11.4 »	

Es wurden also in je 5 Minuten nur 0.3 ccm Methan oxydirt.

Ein gleiches Resultat wurde erhalten mit Grubengas, welches aus Aluminiumcarbid mit verdünnter Salzsäure dargestellt worden war.

Aethan.

Dargestellt wurde dasselbe aus Zinkäthyl und Wasser. Mit 5-proc. Permanganatlösung behandelt ergab dasselbe folgende Werthe:

Dauer des Schüttelns in Minuten:	Unverändertes Aethan:	Differenz:
5 Minuten	10.75 ccm	
		0.25 ccm
10 »	10.5 »	
		0.25 »
15 »	10.25 »	
		0.25 »
20 »	10 »	
		0.25 »
25 »	9.8 »	
		0.25 »
30 »	9.55 »	

Es werden somit in 5 Minuten je 0.25 ccm des Gases oxydirt.

Propan und Isobutan

werden selbst bei einstündigem Schütteln mit 5-proc. Permanganatlösung kaum merklich oxydirt.

Mit

Aethylen und Acetylen

konnten keine Messungen vorgenommen werden, da dieselben durch Permanganat fast momentan oxydirt werden.

Es mögen schliesslich noch einige Beobachtungen über das Verhalten von

Silber-Nitrat und Oxyd

gegen Wasserstoff Platz finden. Die Versuche stellten wir auf Wunsch des Hrn. W. Kühne an, für welchen es bei seinen Versuchen über den Einfluss des Sauerstoffs auf die Lebenserscheinungen des Protoplasmas von Interesse war, zu erfahren, ob Silbersalze und Silberoxyd durch reinen Wasserstoff reducirt werden.

Wir haben bei diesem Anlass die Angabe, dass reiner Wasserstoff reine Silberlösung reducire, geprüft. Dieselbe ist richtig, allein die Oxydation ist eine sehr langsame. Reiner Wasserstoff wurde mit reiner 30-procentiger Silbernitratlösung in ein graduirtes Gläschen gesperrt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Angewandt wurden 7.1 ccm Wasserstoff. Von diesen blieben

nach 10 Stunden noch 5 ccm,
» 17 » » 3.5 »

übrig. Dass Wasserstoff durch Silbernitratlösung ganz zum Verschwinden gebracht werden kann, haben wir ebenfalls durch einen Versuch festgestellt. 1 ccm reiner Wasserstoff war nach mehrstündigem Schütteln vollständig in Lösung gegangen.

Bei diesen Versuchen scheidet sich graues metallisches Silber an den Gefässwänden ab.

Die Versuche wurden in einer vollkommen dunklen Kammer angestellt.

Aehnliche Versuche nahmen wir auch mit Silberoxyd vor. Ein Schlamm von Silberoxyd und Wasser wurde mit Wasserstoff in eine Röhre eingeschlossen und im Dunkeln geschüttelt. Angewandt wurde ein grosser Ueberschuss von Silberoxyd und eine Temperatur von 17°. Es verschwanden:

in 16 Stunden	. . . . .	2 ccm,
» 48 »	. . . . .	5 »
» 56 »	. . . . .	7 »
» 80 »	. . . . .	10 »

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

346. Victor Meyer und W. Scharvin: Ueber Hexahydrobenzophenon und seine Oxime.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Eine auffallende, bisher noch ganz unerklärliche Thatsache ist es, dass unsymmetrische Ketone der Formel

$$a - CO - b,$$

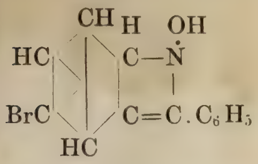
in welchen a und b Kohlenwasserstoffreste darstellen, nur dann zwei raumisomere Ketoxime der Formel:

$$\begin{matrix} a \, . \, \ddot{C} \, . \, b \\ OH \, . \, N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} a \, . \, \ddot{C} \, . \, b \\ N \, . \, OH \end{matrix}$$

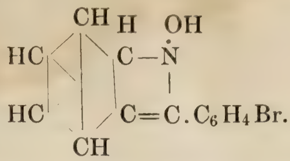
bilden, wenn a und b beide aromatische Kohlenwasserstoffreste sind; die Isomerie bleibt aus, wenn einer derselben oder beide Kohlenwasserstoffreste aliphatischer Natur sind. Diese Thatsache suchte man dadurch verständlicher zu machen, dass man sie auf die Kleinheit der Fettradicale gegenüber den aromatischen zurückführte und annahm, dass die kleineren Radicale eine grössere Beweglichkeit haben, daher leichter ihre Plätze vertauschen und die Isomerie nicht zum Vorschein kommen lassen. Diese Annahme ist indessen nicht richtig, da, wie Claus[1]) gezeigt hat, auch bei sehr kohlenstoffreichen, also grossen Fettradicalen die Isomerie ausbleibt. So geben z. B. das Stearylbenzol und seine Homologen stets nur ein Oxim, obwohl hier das aliphatische Radical viel grösser ist, als das aromatische. Claus erblickt hierin eine Stütze seiner Ansicht, dass die Isomerie der Oxime nicht als eine räumliche aufzufassen sei, sondern mit der

[1]) Journ. f. pract. Chem. N. F. 54, 391 ff.

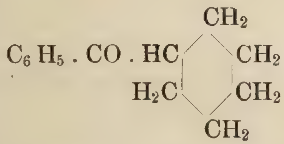
Natur des Benzolkerns zusammenhänge. Er drückt die isomeren Oxime (z. B. des Brombenzophenons) durch folgende Formeln aus:



und



Da die Umgestaltung des Benzolkerns in eine neue Bindungsform hier einmal auf der einen, das andere Mal auf der anderen Seite des Moleküls angenommen wird und diese Umgestaltung nach Claus' Auffassung bei der Bildung der isomeren Oxime nöthige Vorbedingung ist, so müsste die Isomerie in der That ausbleiben, wenn nur ein Benzolkern vorhanden wäre. Diese Annahme stimmt indessen nicht zu den im Folgenden mitgetheilten Thatsachen. Wir haben nämlich gefunden, dass auch dann Isomerie eintritt, wenn nur ein Benzolkern vorhanden ist, gleichzeitig aber der zweite Kern ein hexahydroaromatischer ist, bei welchem also gleiche Bindungen vorliegen, wie bei aliphatischen Resten und jene von Claus angenommene, speciell »aromatische« Verschiebung nicht möglich ist. Mit einem Worte, wir haben das Keton



dargestellt und gefunden, dass dies, gerade wie die beiderseitig aromatischen Ketone, zwei isomere Oxime liefert.

Warum die aliphatischen, offenen Ketten die Bildung isomerer Oxime nicht gestatten, ist nach wie vor unerklärt; auch ist es recht überraschend, dass das Radical Hexahydrophenyl sich in Bezug auf die vorliegende Frage dem Phenyl, nicht aber den aliphatischen Radicalen anschliesst.

Chlorid der Hexahydrobenzoësäure.

Die zu den folgenden Versuchen erforderliche Säure wurde nach der Vorschrift von Markownikow bereitet. Sie wurde gründlich mit übermangansaurem Kali behandelt, um alle ungesättigten Säuren zu entfernen. Die Säure erwies sich als ganz rein. Die Umwandlung in das Chlorid erfolgt in der bekannten Weise durch Phosphorpentachlorid. Das Chlorid kochte bei 175—181°, der bei weitem grösste Theil ging indessen bei 179° über, so dass wir letztere Temperatur als Siedepunkt bezeichnen. Es ist eine stechend riechende Flüssigkeit, dem Chlorbenzoyl ganz ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}.CO.Cl$.

Procente: Cl 24.23.

Gef. » » 24.37.

Das Chlorid giebt, in der üblichen Weise mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt, das gewünschte Keton:

$$C_6H_5.CO.C_6H_5.H_6,$$

farblose Nadeln von süsslichem Geruch, leicht aus Aether oder Petroläther umzukrystallisiren. Es schmilzt bei 54⁰.

Analyse: Ber. Procente: C 82.98, H 8.51.

Gef. » » 83.32, » 8.56.

Oximirung des Hexahydrobenzophenons.

Diese Operation wird am Besten in der Weise vorgenommen, dass gleiche Gewichtstheile des Ketons und salzsauren Hydroxylamins in verdünntem Alkohol gelöst werden und nach dem Hinzufügen einer wässrigen Lösung von 2 Theilen Aetznatron über Nacht stehen bleiben. Bei der Neutralisation mit verdünnter Salzsäure erhält man alsdann ein Oxim, welches zunächst einen unscharfen Schmelzpunkt aufweist. Durch fractionirte Fällung der essigsauren Lösung mit Wasser gelingt es jedoch ohne besondere Schwierigkeit, das rohe Oxim in zwei scharf von einander unterschiedene Formen zu trennen, welche wir mit α und β bezeichnen. Dies geschieht in der Weise, dass man die angereicherten leicht-, bezw. schwer-löslichen Niederschläge einzeln aus Alkohol umkrystallisirt. Das schwerlösliche Oxim, die α-Form, schmilzt alsdann scharf bei 158⁰, während das leichter lösliche β-Oxim bei 111⁰ schmilzt.

α-Hexahydrobenzophenonoxim

krystallisirt in dünnen, schräg abgeschnittenen, glänzenden Nadeln.

β-Hexahydrobenzophenonoxim

bildet kurze Prismen von sehr charakteristischem Habitus. Die Verschiedenheit der Krystallform ermöglicht es, Gemische der α- und β-Form auf mechanischem Wege durch Auslesen mit der Pincette zu trennen.

Analyse:	Ber. N	Gefunden
α-Oxim	6.89	7.14
β-Oxim	6.89	7.17.

Nach diesem überraschenden Ergebnisse schien es uns wichtig, noch einmal die ursprüngliche Frage zu prüfen, ob nicht auch Ketone der Formel

$$C_6H_5-CO-R \text{ (aliph.)}$$

isomere Oxime geben können, wenn man, wie oben geschehen, die Oximirung ganz in der Kälte durchführt. Wir haben deswegen

die folgenden Versuche angestellt, welche aber negative Resultate ergaben und sich also den Ergebnissen von Claus durchaus anschliessen: Wir bereiteten — um ein aliphatisches Radical von etwas grösserem Molekulargewicht zu verwenden — das noch unbekannte Keton [Octanoylbenzol, $C_7H_{15} . CO . C_6H_5$ [Heptylphenylketon] aus dem Chlorid der Caprylsäure (von Kahlbaum) mit Benzol nach der üblichen Methode. Das neue Keton bildet farblose Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 22° schmelzen und bei 15 mm Druck den Siedepunkt 164° zeigen.

Analyse: Ber. Procente: C 82.30, H 9.80.
Gef. » » 82.60, » 9.75.

Das Keton wurde vollständig in der Kälte oximirt, ganz wie es oben beschrieben, und lieferte so nur ein Oxim, welches Nadeln vom Schmp. 50° bildet, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: N 6.39.
Gef. » » 6.65.

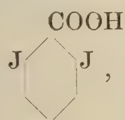
Die sorgfältigste Untersuchung liess keine Spur eines Isomeren darin erkennen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

347. H. Kretzer: Zur Kenntniss der Jodosobenzoësäuren.

(Eingegangen am 24. Juli.)

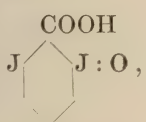
Nach den bisherigen Untersuchungen über Esterbildung und Jodososäuren war es von Interesse, die Säure



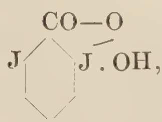
, *oo*-Dijodbenzoësäure,

darzustellen.

Es war zu erwarten, dass dieselbe 1) bei der Behandlung mit Salzsäure und Alkohol keinen Ester bilden, 2) trotz der Anwesenheit von zwei orthoständigen Jodatomen bei der Oxydation mit HNO_3 oder $KMnO_4$ nur ein Atom Sauerstoff aufnehmen würde, um die Jodososäure



, tautomer mit



,

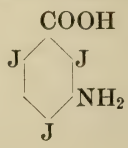
zu bilden.

Aus diesem Grunde beauftragte mich Hr. Geh. Rath Victor Meyer diese Säure darzustellen.

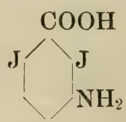
Auf verschiedene Weise angestellte Versuche, diese *oo*-Dijodbenzoësäure zu erhalten, erzielten nur schlechte Resultate, hatten aber schliesslich den Erfolg, eine anders substituirte Säure zu liefern, welche, zu obigen Untersuchungen ebenso geeignet, sich ganz besonders durch die Leichtigkeit ihrer Darstellung und Reinigung empfahl.

Trijod-*m*-amidobenzoësäure.

Als Ausgangsmaterial wurde die käufliche *m*-Amidobenzoësäure gewählt, welche nach den Gesetzen der Substitution bei der Jodirung eine Trijodamidobenzoësäure von folgender Constitution:



im günstigsten Falle eine Dijodsäure:



liefern musste.

Die ersten Versuche, die *m*-Amidobenzoësäure in salzsaurer Lösung mit einer Auflösung von Jod und Jodsäure in Kalilauge zu jodiren, lieferten nur eine schwarze, schmierige Masse. Erst nach einer Reihe von vergleichenden Versuchen wurde eine gut krystallisirende Substanz erhalten, nachdem festgestellt war, dass bei dieser Jodirung nicht nur die nöthige Verdünnung, sondern auch die Temperatur von grösstem Einfluss ist. Auf Grund dieser Erfahrung wurde die Jodirung folgendermaassen ausgeführt:

16 g Jod werden in soviel Kalilauge gelöst, dass die braune Färbung verschwindet, 4 g Jodsäure, in Wasser gelöst, hinzugefügt und auf ein Liter mit Wasser verdünnt. Andererseits löst man 10 g *m*-Amidobenzoësäure unter Zusatz von 200 ccm concentrirter Salzsäure in 2 Litern Wasser unter Erwärmen auf. In diese auf 30^0 abgekühlte Lösung lässt man unter constantem Umrühren so lange tropfenweise obige Jod-Jodsäurelösung hinzufliessen, bis eine bleibende Trübung der rothbraunen Flüssigkeit erreicht ist. Schon nach einer halben Stunde beginnt die jodirte Säure sich in Form bräunlicher, glänzender Nadeln abzuscheiden. Nach 12-stündigem Stehen filtrirt oder giesst man die Lauge ab und lässt in die wieder auf 30^0 erwärmte Flüssigkeit von Neuem Jodlösung hinzutropfen bis zur Trübung. Auf diese Weise kann man vier und mehr Krystallausscheidungen erzielen, welches man so lange fortsetzt, bis keine Krystalle mehr ausfallen. Die Ausbeute ist fast quantitativ; das theoretische Quantum Jod ge-

nügt nicht, weil eine nicht unbeträchtliche Menge Jod bei dem Rühren der warmen Flüssigkeit dampfförmig entweicht. Das Rohproduct wird zunächst mit schwefliger Säure gewaschen, in sehr verdünntem Ammoniakwasser gelöst und mit wässriger schwefliger Säure gefällt. Das Präparat ist dann schon so rein, dass es zur Weiterverarbeitung direct verwendbar ist. Zur vollkommenen Reinigung wird die Säure mehrmals in Ammoniakwasser gelöst und wieder gefällt und endlich zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse zeigte, dass sich die Trijodamidobenzoësäure gebildet hatte.

Analyse: Ber. für	$C_7H_5O_2NJ_2$	Procente	J:	65.29.
» »	$C_7H_4O_2NJ_3$	»	»	73.78.
	Gef.	»	»	74.05.

Die Trijodamidobenzoësäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich, Aus verdünntem Alkohol erhält man die Säure in farblosen derben Blättchen, während sie aus starkem Alkohol in Form sehr zarter, seidenglänzender Nadeln auskrystallisirt, welche an der Luft eine bläuliche Färbung annehmen. Sie schmilzt bei 196° unter vollkommener Zersetzung.

Trijodchlorbenzoësäure.

Um aus der Trijodamidobenzoësäure die Amidogruppe zu eliminiren, wurden die verschiedenen üblichen Methoden versucht. In den meisten Fällen wurde nur eine braune, theerartige Masse erhalten, welche nicht krystallisirt werden konnte. Endlich wurde auch versucht, die diazotirte Säure in das Hydrazin überzuführen und aus diesem durch Oxydation die amidofreie Säure zu gewinnen. Der Versuch gelang über Erwarten gut. Die ziemlich beständige Diazoverbindung liess sich nach der Methode von V. Meyer und Lecco mit Leichtigkeit in das weisse krystallisirte Hydrazin überführen; letzteres lieferte bei der Oxydation mit Eisenchlorid eine stickstofffreie Säure, welche schon nach zweimaligem Umkrystallisiren reinweisse Nadeln darstellte. Die Methode wurde in der folgenden Weise ausgeführt:

10 g Trijodamidobenzoësäure werden in 50 ccm concentrirter Salzsäure möglichst fein suspendirt und mit einer concentrirten Auflösung von 2 g Natriumnitrit vorsichtig diazotirt. Nach einer halben Stunde fügt man eine mit Eis gekühlte Auflösung von 20 g Zinnchlorür in 12 ccm concentrirter Salzsäure hinzu und lässt mehrere Stunden stehen. Die goldgelbe Farbe der Diazoverbindung ist alsdann vollständig durch die bläulich-weisse des entstandenen Hydrazins verdrängt. Letzteres, in der salzsauren Flässigkeit nur sehr wenig löslich, wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und abgepresst.

In kleinen Portionen wird es dann in eine siedende Auflösung von 30 g Eisenchlorid in ca. 60 ccm Wasser eingetragen und noch so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hat. Die abgeschiedene Säure wird mit Wasser ausgewaschen, einmal aus verdünntem Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie sofort in weissen filzigen Nadeln erhalten wird.

Die erhaltene Säure ist stickstofffrei. Die Analyse ergab, dass die NH_2-Gruppe nicht durch Wasserstoff, sondern durch Chlor ersetzt worden war, sich also eine Trijodchlorbenzoësäure gebildet hatte.

Analyse: Ber. für $C_7H_2J_3ClO_2$.

Procente: C 15.68, H 0.37.

Gef. » » 15.45, » 1.107.

Bei der Halogenbestimmung nach Carius und Trennung des AgJ vom AgCl nach Jannasch fand ich:

Analyse: Ber. Procente: J 71.29, Cl 6.63.

Gef. » » 71.19, » 6.74.

Die Trijodchlorbenzoësäure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Aus dieser Auflösung wird sie durch wenige Tropfen einer Mineralsäure fast vollkommen wieder abgeschieden. Unter Alkohol schmilzt sie beim Erwärmen leicht zu einer braunen, theerartigen Flüssigkeit, welche sich nur allmählich auflöst. Beim Erkaltem krystallisirt sie in lebhaft glänzenden, zarten Blättchen aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 226°.

Esterificationsversuch.

Nach der Methode von E. Fischer wurde Trijodchlorbenzoësäure der Esterification unterworfen. Dieselbe lieferte nur 1.23 pCt. Ester, war also noch nicht ganz rein.

Die dabei nicht esterificirte, aus dem alkalischen Auszug wieder ausgefällte Säure ergab in gleicher Weise nochmals der Esterification unterworfen nur noch 0.35 pCt.

Hiernach erscheint die in der Einleitung ausgesprochene Erwartung bewiesen, dass eine in den beiden Orthostellungen durch Jod substituirte Benzoësäure nach der angegebenen Methode nicht esterificirbar ist.

Dijodjodosochlorbenzoësäure.

Sowohl bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure als auch mit Permanganat in saurer Lösung lieferte die Trijodchlorbenzoësäure eine active, aus angesäuerter Jodkalilösung Jod abscheidende Säure. Der Sauerstoffgehalt war aber sehr wechselnd, immer geringer, als auch nur einer Jodosogruppe entsprach. Eine Reinigung des Oxydationsproductes durch Umkrystallisiren aus Wasser war nicht zu er-

reichen wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit desselben. Die Trennung der nicht oxydirten von der oxydirten Säure wurde aber leicht auf Grund ihrer sehr verschiedenen Acidität erreicht. Kocht man das Oxydationsgemisch einmal kurz mit Natriumcarbonatlösung auf, so bleibt die Jodososäure fast vollkommen ungelöst, während die nicht oxydirte Säure leicht in Lösung geht und abfiltrirt werden kann. Die restirende Jodososäure besitzt eine fast reinweisse Farbe. Die titrimetrische Bestimmung des activen Sauerstoffs zeigte, dass nur ein Jodatom zur Jodosogruppe oxydirt wird.

Zur Bindung des durch 0.3380 Substanz aus angesäuerter Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods wurden 11.85 cbm $^{n}/_{10}$ Thiosulfatlösung verbraucht.

Analyse: Gef. 0.1504 J = 0.00948 O = 2.80 pCt. activen O.
Ber. für $C_7H_2J_3ClO_3$ » 2.91 » » »

Die erhaltene Dijodjodosochlorbenzoësäure besitzt die Eigenschaften der Jodosoverbindungen: sie oxydirt schweflige Säure zu Schwefelsäure, entwickelt mit Salzsäure erwärmt Chlor; im Tiegel erhitzt verpufft sie. Bei der Reduction liefert sie die reine Trijodchlorbenzoësäure zurück, wie die Bestimmung des Schmelzpunktes der aus der Titrirflüssigkeit zurückgewonnenen, reducirten Säure zeigte.

Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, in Aether schwer, dagegen in Alkohol leichter löslich. Sie schmilzt bei 206° unter lebhafter Gasentwickelung.

Alle Versuche, durch Aenderung der Darstellungsmethoden eine höher oxydirte Säure, etwa mit 2 Jodosogruppen, zu erhalten, waren ohne Erfolg; es wurde immer nur die oben beschriebene Jodososäure erhalten. Dadurch bestätigte sich auch die zweite oben ausgesprochene Erwartung, dass eine in den beiden Orthostellungen durch Jod substituirte Benzoësäure bei der directen Oxydation nur ein Sauerstoffatom aufnimmt, wie es ja auch die tautomere Form der Jodosobenzoësäure erwarten lässt.

Trijodchlorbenzoësäuredichlorid.

Die Jodidchloride der Säure wurden dargestellt, um eventuell aus diesen durch Einwirkung von Natronlauge eine Säure mit mehreren Jodosogruppen zu erhalten.

In der üblichen Weise wurde die Säure in Chloroform suspendirt und eine halbe Stunde lang ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein hellgelbes Pulver zurück, welches sich bei der Titration als das reine Dichlorid erwies.

Zur Bindung des durch 0.1968 Substanz aus Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods waren 6.5 ccm $^{n}/_{10}$ Thiosulfatlösung erforderlich.

Gef. 0.08255 J = 0.023075 Cl = 11.72 pCt. act. Cl.
Ber. für $C_7H_2J_3ClO_2Cl_2$ = 11.77 » » »

Das erhaltene Trijodchlorbenzoësäuredichlorid ist ein gelbes Pulver, welches schwach nach Chlor riecht und auch nach längerem Aufbewahren noch den angegebenen Gehalt an activem Chlor zeigte. Es schmilzt bei ca. 204° unter Gasentwickelung.

Trijodchlorbenzoësäuretetrachlorid.

Während die beiden ersten Chloratome mit Leichtigkeit schon nach einer halben Stunde von der Säure aufgenommen waren, zeigte es sich, dass dieselbe einer weiteren Chlorirung viel grösseren Widerstand entgegensetzt. Nach fünfstündigem Einleiten eines lebhaften Chlorstromes wurde ein Chlorid erhalten, welches aus Jodkalium eine etwa 3 Chloratomen entsprechende Menge Jod in Freiheit setzte. Erst nach 10-stündiger Einwirkung von Chlor erhielt ich das Tetrachlorid, wie die nachstehende Titration zeigt.

Zur Bindung des durch 0.1954 Substanz ausgeschiedenen Jods waren 11.2 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat erforderlich, entsprechend

Gef. 0.03966 Cl = 20.29 pCt. act. Cl.
Ber. für $C_7H_2J_3ClO_2Cl_4$ = 20.99 » » »

Das erhaltene Trijodchlorbenzoësäuretetrachlorid ist etwas dunkler gefärbt als das Dichlorid. Im Gegensatze zu diesem ist es sehr unbeständig; es riecht stark nach Chlor und zeigt schon nach kurzem Aufbewahren eine Abnahme seines Chlorgehaltes. In Uebereinstimmung mit dieser Unbeständigkeit konnte auch aus demselben durch Einwirkung von Natronlauge keine Jodososäure erhalten werden, welche einen grösseren, als einer Jodosogruppe entsprechenden Gehalt an activem Sauerstoff zeigte; im Gegentheil wurde der Sauerstoffgehalt noch etwas geringer befunden. Das Tetrachlorid schmilzt unter Gasentwickelung bei 206°.

Ein Hexachlorid der Säure konnte nicht erhalten werden. Nach 24-stündiger Einwirkung von Chlor auf die in Chlorkohlenstoff suspendirte Säure erhielten wir ein Chlorid, dessen Chlorgehalt nur einem Dichlorid entsprach. Der Chlorkohlenstoff zeigte stark saure Reaction, sodass wohl auf eine theilweise Zersetzung der Säure geschlossen werden darf.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

348. Eduard Buchner: Ueber Derivate des Cycloheptans.

[Vorläufige Mittheilung
aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. August.)

Das jüngst beschriebene, neue Isomere der Phenylessigsäure, die Isophenylessigsäure[1]), welche durch Verseifung von Pseudophenylacetamid mittels Natronlauge erhalten wird, liefert bei vollständiger Reduction eine gesättigte Verbindung, der, nach dem Stickstoffgehalt ihres Amides zu urtheilen, die Formel einer Hexahydrosäure, $C_7H_{13}.CO_2H$, zukommt. Da die bisherigen Annahmen über die Constitution dieser Körper das Vorliegen eines siebengliedrigen Ringsystems in der Isophenylessigsäure möglich erscheinen lassen[2]), so ergab sich die Aufgabe, die neue Säure mit der Cycloheptancarbonsäure zu vergleichen.

Vom Suberon ausgehend hat bereits im Jahre 1881 A. Spiegel, nach Mittheilung von Dale und Schorlemmer, durch Blausäureanlagerung und Verseifen die Oxysuberancarbonsäure oder Suberylglycolsäure (Cycloheptanolmethylsäure) dargestellt und aus dieser die Chlorsuberan-, die Suberen- und endlich die Suberan-Carbonsäure (Cycloheptanmethylsäure) erhalten[3]). Die Angaben über letztgenannte Verbindung sind jedoch aus Mangel an Material so dürftige, dass darnach ein Vergleich unmöglich ist; auch die in Aussicht gestellte weitere Untersuchung wurde niemals veröffentlicht. Trotzdem empfahl sich dieser offenbar mühsame Weg zur Synthese von Cycloheptanderivaten, da inzwischen durch die Arbeiten von W. Markownikoff[4]) und von J. Wislicenus und H. Mayer[5]) die Natur des Suberons als Abkömmling eines siebengliedrigen Ringsystems ausser Zweifel gestellt ist.

Erst nach einer grossen Reihe von Versuchen über Blausäureanlagerung an Suberon gelang es, die Ausbeute an krystallisirtem Rohproduct bis zu 30 pCt. des angewandten Ketons zu steigern. Dabei wurde infolge Modificirung des Verfahrens als Hauptproduct ein neutraler Körper vom Schmp. 130° erhalten, der bei Spiegel nur in geringer Menge auftrat. Eine Stickstoffbestimmung und die Verseifung zeigten, dass Oxycycloheptancarbonsäureamid, $C_7H_{12}(OH).CONH_2$ vorlag, entstanden durch nur theilweise Hydrolyse des Cyanhydrins.

[1]) Diese Berichte 30, 633.

[2]) Diese Berichte 29, 108; Verhandlungen d. Ges. d. Naturforscher und Aerzte 1896, II 85.

[3]) Ann. d. Chem. 211, 117.

[4]) Diese Berichte 27, Ref. 48.

[5]) Ann. d. Chem. 275, 361.

Stickstoffbestimmung: Ber. für $C_8H_{15}NO_2$.
Procente: N 8.92.
Gef. » » 9.18.

Der reine Körper scheidet sich aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung nach dem Erkalten in äusserst dünnen Lamellen aus, die sich allmählich in Spiesse umlagern, und kann auch aus viel kochendem Benzol in Blättchen erhalten werden. Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge, im letzteren Falle unter Ammoniakentwickelung und Bildung eines verhältnissmässig schwerlöslichen Natriumsalzes, führt zur zugehörigen Oxycycloheptancarbonsäure oder Suberylglycolsäure, welche, wie die Theorie verlangt, in alkalischer Lösung gegen Permanganat beständig ist. Die Säure enthält, in Uebereinstimmung mit den Angaben Spiegel's, an der Luft getrocknet, $^1/_2$ Mol. Wasser, das langsam im Vacuum, rascher aber nach kurzem Erhitzen auf 60° entweicht.

Wasserbestimmung: Ber. für $C_8H_{14}O_3 + {}^1/_2$ Aq.
Procente: H_2O 5.39 [1]).
Gef. » » 5.57, 5.66.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_3$.
Procente: C 60.76, H 8.86.
Gef. » » 60.74, 60.47, 60.39, » 9.23, 9.04, 8.99.

Der Körper besitzt den von Spiegel erwähnten Alaungeschmack und schmilzt wasserfrei bei 79—80° [2]). Es bleibt sonach kein Zweifel, dass die erhaltene Säure mit Suberylglycolsäure identisch ist. Versuche haben auch bereits zur öligen Chlorcycloheptancarbonsäure, sowie zur krystallinischen, ungesättigten Cycloheptancarbonsäure geführt.

Zweck dieser vorläufigen Mittheilung ist es insbesondere, Hrn. Andreas Jacobi die weitere Untersuchung dieser Körper zu sichern, welche sich auch auf die Festigkeitsverhältnisse des Kohlenstoffsiebenringes in denselben erstrecken soll. Meinem Privatassistenten, Hrn. Wilh. Braren danke ich für seine ausdauernde Hülfe.

---

[1]) Die Angabe in den Ann. der Chem., l. c., ber. 5.11 pCt. Wasser ist irrig.

[2]) In den Ann. d. Chem. (l. c.) ist als Schmp. 89—90° angegeben, doch beruhen diese Zahlen auf einem Druckfehler, welcher sich nur in der deutschen Literatur (z. B. in Beilstein's Handbuch 3. Aufl. I, 610), nicht aber in der englischen Originalmittheilung (Journ. chem. Soc. 39 [1881], 541), vorfindet.

349. W. P. Jorissen: Der Vorgang der Sauerstoffactivirung.

(Eingegangen am 4. August.)

Hinsichtlich der vor Kurzem erschienenen Abhandlung von Engler und Wild[1]) möchte ich mir erlauben meine Meinung, so weit möglich, über die von ihnen vertretene Hypothese auszusprechen.

Die jetzt schon wiederholt gefundene Thatsache[2]), dass bei der Sauerstoffactivirung gleiche Mengen Sauerstoff dem direct oxydirten Körper (A) und dem durch activirten Sauerstoff oxydirten Körper (B) zufallen, also entsprechend der Gleichung

$$A + O_2 + B = AO + OB,$$

erklären sie[3]) dahin, dass sich zunächst ein Superoxyd von A bildet, welches sodann B weiter angreift; sie nehmen also Zerlegung der obigen Gleichung in:

$$\begin{array}{l} A + O_2 = AO_2 \\ AO_2 + B = AO + OB \\ \hline A + O_2 + B = AO + OB \end{array}$$

an, während van 't Hoff[4]) sich für Annahme vorhergehender Jonenspaltung aussprach:

$$\begin{array}{l} O_2 = (\overset{+}{O}) + (\overset{-}{O}) \\ A + (\overset{+}{O}) = AO \\ B + (\overset{-}{O}) = BO \\ \hline A + O_2 + B = AO + OB. \end{array}$$

Die erstere Auffassung hat offenbar den Umstand für sich, dass sie sich auf die Rolle von direct fassbaren Körpern beschränkt; bei denjenigen Fällen, in welchen das vermuthete Superoxyd gefunden ist und keine die Oxydation begleitende Nebenerscheinung (auf dem Gebiete der Reactionsgeschwindigkeit oder der Elektricitätsentwickelung z. B.) dieser einfachen Auffassung widerspricht, ist sie wohl ohne weiteres annehmbar. Findet sich in letzerer Hinsicht Widerspruch,

---

[1]) Diese Berichte **30**, 1669 (1897).

[2]) Diese Berichte **29**, 1707 (1896); Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 34 (1897), Arch. neerl. 1897.

[3]) Sich dabei Bach's Meinung anschliessend: Comptes Rendus **124**, 951 (1897), Moniteur Scientifique, Juillet 1897.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 411 (1895); vergleiche auch Ewan, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 341 (1895), Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 50—53 (1897).

dann ist wohl die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass ein gefundenes Superoxyd secundärer Natur sein kann und sich gebildet hat nach:

$$O_2 = (\overset{+}{O}) + (\overset{-}{O})$$

$$A + (\overset{+}{O}) = AO$$

$$\underline{AO + (\overset{-}{O}) = AO_2}$$

$$A + O_2 = AO_2$$

Geht man jetzt von Fall zu Fall — denn es brauchen durchaus nicht sämmtliche Oxydationserscheinungen auf denselben Mechanismus zurückführbar zu sein — so können wir, die HHrn. Engler, Wild und ich, uns bis jetzt wohl dahin einigen, dass zur endgültigen Erklärung überall genügender thatsächlicher Einblick fehlt. Beim Triäthylphosphin z. B., fanden die genannten Autoren thatsächlich einen Complex der Gesammtzusammensetzung $O_2P(C_2H_5)_3$[1]). Er verhielt sich jedoch nicht wie ein Superoxyd, sondern liess sich mit Baryt zum Theil verseifen. Ihre Meinung, dass es sich um ein Umwandlungsproduct des vermutheten Superoxydes handelt, steht der meinigen, dass die Substanz durch den activirten Sauerstoff aus $(C_2H_5)_3PO$ entstanden ist, wohl bislang gleichberechtigt gegenüber. Dass durch Ozon aus $(C_2H_5)_3P$ etwas Superoxydähnliches gebildet wird, bringt hierin keine Aenderung, weil es sich um Oxydation durch Sauerstoff und nicht durch Ozon handelt. Dass ferner Ozon das $(C_2H_5)_3PO$ nicht angreift, scheint ebensowenig entscheidend, weil Ozon und activirter (elektrisch geladener) Sauerstoff zwei ganz verschiedene Dinge sind[2]). Zugegeben muss jedoch werden, dass für

---

[1]) Engler und Wild fanden, dass ein Molekül Triäthylphosphin ein Molekül Sauerstoff (1,85 bis 1,91 Atom) absorbiren kann; ich fand höchstens 1,61 Atom (vermuthlich in Folge Anwesenheit von Wasserdampf). Dass jedenfalls neben $O_2P(C_2H_5)_3$ auch $OP(C_2H_5)_3$ entstehen kann, ergeben die Versuche Hofmann's, (Lieb. Ann. Suppl. Bd. 1, S. 11) der durch Fractioniren u. s. w. aus dem Oxydationsproducte des Triäthylphosphins $OP(C_2H_5)_3$ absonderte.

[2]) In Bezug auf die Oxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Essigsäureanhydrid sei bemerkt, dass auch ich ganz wie die HHrn. Engler und Wild auf die Bildung von zwei Mol. Superoxyd (ein Benzoyl- und ein Acetyl-Superoyd) aus zwei Mol. Benzaldehyd schliesse. Vergleiche: Inauguraldissertation, Amsterdam S. 59, Bemerkung 3; S. 60, Bemerkung 1, Zeitschr. f. physik. Chem. 22, S. 58.

Zu Engler und Wild's Meinung, dass sich die Bildung von Acetylsuperoxyd aus activirtem Sauerstoff und Essigsäureanhydrid nicht annehmen liesse, weil letztere Substanz von Ozon nicht oxydirt wird, sei dasselbe, wie oben bei Triäthylphosphinoxyd, bemerkt.

Annahme einer Rolle von elektrisch geladenem Sauerstoff (Sauerstoffionen also) beim Oxydationsmechanismus die Beobachtung der in diesem Fall die Oxydation nothwendig begleitenden Erscheinungen fehlt. Wie es van 't Hoff auf der Naturforscher-Versammlung zu Frankfurt a. M.[1]) betonte, soll bei einer Oxydation nach dem Schema

$$O_2 = (\overset{+}{O}) + (\overset{-}{O})$$

$$A + (\overset{+}{O}) = AO$$

$$B + (\overset{-}{O}) = BO$$

jedes der Oxydationsproducte mit einer genau berechenbaren elektrischen Ladung auftreten, die entweder als Potentialdifferenz oder durch einen entwickelten Strom sich erkennen und messen lässt.

Die quantitative Untersuchung[2]) eines neuen Falles von Sauerstoffactivirung, nämlich die Oxydation von Kaliumarsenit durch von Natriumsulfit activirten Sauerstoff[3]) ergab, wie erwartet, dass Kaliumarsenit und Natriumsulfit dabei gleiche Quantitäten Sauerstoff absorbirten.

Dieser Vorgang ist also etwa durch folgende Gleichung darzustellen:

$$K_2SO_3 + O_2 + NaAsO_2 = K_2SO_4 + NaAsO_3\,^{4)}.$$

Hierzu sei die Bemerkung gestattet, dass beide oxydirte Körper und deren Oxydationsproducte elektrolytisch leitend und nicht flüchtig sind, und dass also alle Vorbedingungen zum Nachweis etwa getrennter Elektricitäten vorhanden sind.

Rotterdam, 29. Juli 1897.

---

[1]) Sept. 1896, Chem. Zeitung 10. Octbr. 1896.

[2]) Diese Untersuchung wird voraussichtlich im Augustheft der Zeitschr. f. physik. Chem. zum Abdruck kommen (auch Maandbl. v. Natuurw. 21, 79, 1897).

[3]) Die qualitative Beobachtung rührt von Mohr (Lehrb. der chem. anal. Titrirmethode 1855, S. 271) her. Die Bildung eines Superoxyds des Natriumsulfits ist hier wohl ausgeschlossen.

[4]) Ob diese oder andere Arsenite und Arseniate in der Lösung vorhanden sind, ist natürlich gleichgültig.

350. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber das β-Lacto[n] der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschafte[n] zu München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Bekanntlich haben Perkin[1]) sowie Fittig und Binder[2]) ge funden, dass β-Bromphenylpropionsäure und deren Derivate bei der Be handlung mit Soda glatt in Styrol und Kohlensäure zerfallen. Ma glaubte daher, dass β-Lactone nicht existenzfähig seien, bis Einhorn[3] vier Jahre später das β-Lacton der o-Nitrophenyl-β-milchsäure ent deckte. Die Beständigkeit des β-Lactons in diesem Falle wurde an fangs der Gegenwart der Nitrogruppe zugeschrieben, was um so plau sibler war, als auch bei andern Nitrokörpern von Einhorn und seinen Mitarbeitern β-Lactone aufgefunden wurden. Einhorn und Lehnkering[4]) zeigten dann, dass auch die Chinolyl-β-oxypropion säure ein β-Lacton liefert, und schliesslich fanden Einhorn un Eichengrün[5]) ein β-Lacton des Anhydroecgonindibromides au Hieraus geht hervor, dass die Bildung von β-Lactonen sowohl be Benzolabkömmlingen als auch bei gesättigten cyklischen Ringe möglich ist; es fehlte nur noch der Nachweis, dass auch Derivate ge sättigter und offener Kohlenstoffketten β-Lactone bilden können. Dies Lücke haben wir durch Darstellung eines β-Lactons der von der as Dimethylbernsteinsäure abgeleiteten Aepfelsäure ausgefüllt.

Die Darstellung des Lactons geschah durch Behandlung de Bromdimethylbernsteinsäure mit Silberoxyd.

Monobrom-*as*-Dimethylbernsteinsäure.

20 g Dimethylbernsteinsäure, 29 g Dreifachbromphosphor un 54 g Brom wurden nach der Volhard'schen Methode 7 Stunden au dem Wasserbade erwärmt. Trägt man dann das Product in weni kaltes Wasser ein, so scheiden sich Krystalle der gebromten Säur ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden. Di Reindarstellung dieser Säure gelang nicht, da derselben immer ein gewisse Menge einer höher bromirten Säure anhaftete. Die Säure welche in Wasser zu leicht löslich ist, um daraus umkrystallisirt z werden, kann aus Salzsäure leicht in Krystallen erhalten werde

---

[1]) Ann. d. Chem. **195**, 135.
[2]) Diese Berichte **11**, 515.
[3]) Diese Berichte **16**, 2209.
[4]) Ann. d. Chem. **246**, 160. Daselbst auch Literaturangaben.
[5]) Diese Berichte **23**, 2876.

Diese zeigten aber auch nach sorgfältiger Entfernung der Salzsäure einen zu hohen Halogengehalt. Der Schmp. derselben liegt bei 167°. Aus Benzol erhält man Krystalle, welche bei 136° schmelzen und offenbar eine Benzolverbindung sind, da der Halogengehalt auch nach längerem Verweilen im Vacuum viel zu niedrig gefunden wurde.

Da die gebromte Säure andrerseits beim Kochen mit Barytwasser Dimethyläpfelsäure und beim Behandeln mit Silberoxyd das Lacton derselben in guter Ausbeute gab, wurde darauf verzichtet, sie vollständig zu reinigen.

β-Lacton der Dimethyläpfelsäure, $(CH_3)_2C - CH.CO_2H$.
CO_2—

Die bei der Bromirung der Dimethylbernsteinsäure erhaltene Krystallmasse wurde mit 10 Theilen kaltem Wasser behandelt, wobei eine geringe Menge einer wahrscheinlich höher bromirten Säure ungelöst blieb. Das Filtrat wurde unter Eiskühlung portionenweise mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, bis die Lösung neutral reagirte. Die Einwirkung ist eine momentane, und die Flüssigkeit wird bromfrei, sowie der Neutralisationspunkt erreicht wird. Die Flüssigkeit wird darauf mit so viel Salzsäure versetzt, dass noch etwas Silber gelöst bleibt, vom Brom- und Chlor-Silber abfiltrirt, mit Ammonsulfat gesättigt und schliesslich mit Aether extrahirt. Als die nach dem Verjagen des grössten Theils des Aethers zurückbleibende Flüssigkeit in eine Schale gegossen wurde, schieden sich allmählig grosse Krystalle aus, die durch Aufbringen auf einen Thonteller von anhaftender Mutterlauge befreit wurden. Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz mit Aether aufgenommen, Benzol bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und stehen gelassen, wobei sie sich in grossen, dicken Tafeln von rhombischen Umrissen abschied. Die Analyse der Substanz gab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung der Dimethyläpfelsäure führen. Da es sich aber zeigte, dass sie im Vacuum an Gewicht verlor, wurde sie vor der Analyse bei 45° im Vacuum getrocknet, verlor dabei ohne zu schmelzen ein Molekül Wasser und gab nun für das Lacton stimmende Zahlen. Der Umstand, dass eine Lactonsäure Krystallwasser enthält, ist nichts Auffallendes, da dies bei der Terpenylsäure, bei den beiden Lactonen der Oxycamphoronsäure und auch bei andern, ähnlich constituirten Verbindungen der Fall ist. Die lufttrockne Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen, die zu der Formel $C_6H_8O_4 + H_2O$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente: C 44.44, H 6.17.
Gef. » » 44.57, » 6.25.

Die bei 45° getrocknete Substanz zeigte die Zusammensetzung $C_6H_8O_4$:

Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 5.56.
Gef. » » 49.53, 49.70, » 5.87, 5.79.

Auffallend ist, dass die getrocknete Substanz mit grosser Schnelligkeit an der Luft das Krystallwasser wieder aufnimmt; die gepulverte Substanz nahm in 3 Tagen 10.7 pCt. Wasser auf, berechnet 12.5 pCt.

Die Titration der getrockneten Substanz ergab, dass die Säure in der Kälte einbasisch, in der Wärme zweibasisch ist. Es zeigte sich dabei keine Spur von der Unbeständigkeit des Neutralisationspunktes, welche bei der Titration der γ-Lactonsäuren so lästig wird. Es ist dies eine natürliche Folge von dem Umstande, dass die β-Lactonsäure aus der Aepfelsäure nicht zurückgebildet wird.

0.1782 g brauchten zur Neutralisation in der Kälte 12.30 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, bei 100° dagegen 24.90 ccm. Berechnet ist 12.38 und 24.75 ccm.

Molekulargewichtsbestimmung.

Hr. W. Nagel, welcher die Güte gehabt hat, die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode auszuführen, theilt uns darüber Folgendes mit:

»Angewandt: 0.8085 g getrocknete Substanz. Aether: 30.7 g. Siedepunktserhöhung: 0.365°. Constante für Aether: 21.

Daraus leitet sich das Molekulargewicht 151 ab, ber. 144.«

Die Substanz ist demnach wirklich das β-Lacton, und nicht ein Lactid.

Das wasserhaltige Lacton schmilzt bei 54—55°, das getrocknete bei 45—47°, also niedriger, was auffallend ist, da bei der Terpenylsäure das Umgekehrte der Fall ist. In Wasser ist das Lacton sehr leicht löslich, in Aether und Essigester zerfliesslich, sehr schwer löslich in Benzol und Ligroïn. Eine mit Natronlauge in der Kälte neutralisirte Lösung gab nur mit Bleiessig einen Niederschlag, mit Silbernitrat beim starken Eindampfen einen in Wasser leicht löslichen, pulverigen Niederschlag, mit Kupfer-, Zink-, Cadmium-Salzen und mit Bleinitrat keinen Niederschlag.

Sehr bemerkenswerth ist, dass die von Einhorn bei allen β-Lactonen beobachtete leichte Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser bei diesem Lacton nicht stattfindet. Dasselbe sollte in Folge von Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen Dimethacrylsäure geben, wenn es sich den aromatischen Lactonen analog verhielte:

$$\underset{\displaystyle \dot{}CO_2\!-\!\!\rule{0.4pt}{8pt}}{(CH_3)_2C\,.\,CH\,.\,CO_2H} = (CH_3)_2C:CH\,.\,CO_2H + CO_2.$$

Erhitzt man es aber bei gewöhnlichem Druck, so geht das Krystallwasser fort, und dann destillirt bei 250—260° eine dickliche

Flüssigkeit, während nur geringer Rückstand bleibt. Das Destillat enthielt eine geringe Menge von flüchtigen Säuren, nach deren Verjagung der Syrup allmählich zu einer Krystallmasse erstarrte, die nicht näher untersucht wurde. Es hatte also nur eine minimale Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden.

Ueberführung des Lactons in die Dimethyläpfelsäure.

Durch Eindampfen der wässrigen Lösung wird das Lacton nicht verändert, dagegen geht es beim Erwärmen mit Alkalien momentan, beim Eindampfen mit Salzsäure langsam in die Aepfelsäure über:

$$\underset{CO_2\text{—}}{(CH_3)_2\,C} - \underset{\text{—}\!\mid}{CH} \,.\, CO_2H + H_2O = CO_2H \,.\, (CH_3)_2C \,.\, CH(OH) \,.\, CO_2H.$$

Eine Rückbildung des Lactons aus der Säure gelang nicht.

Dimethyläpfelsäure.

Diese Säure ist kürzlich von Conrad[1]) aus dem Dimethylacetessigester dargestellt worden. Aus der Bromdimethylbernsteinsäure erhielt man sie am einfachsten durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser. Es bildet sich dabei etwas Baryumcarbonat, wir können aber nicht angeben, ob diese Reaction der reinen Monobromsäure zukommt, da die von uns angewandte Säure höher bromirte Producte enthielt. Da die Säure auf Zusatz von Ammonsulfat aus der wässrigen Lösung durch Aether mit Leichtigkeit extrahirt werden kann, bietet ihre Darstellung keine Schwierigkeit. Ebenso ist es ein Leichtes, sie aus dem Lacton zu gewinnen.

Durch Umkrystallisiren aus Essigester erhält man die Säure rein. Sie bildet dann zu Krusten vereinigte Prismen vom Schmp. 129—131^0 (Conrad 129^0). Die Analyse gab auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente:	C 44.44,	H 6.17.
Gef. »	» 44.43,	» 6.12.

Die Titration stimmte auf eine zweibasische Säure: 0.1517 g brauchten in der Kälte 18.8 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge; für eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ berechnet sich 18.73 ccm. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, ziemlich leicht in Aether und Essigester, sehr schwer in Benzol und Chloroform. Das Silbersalz ist in heissem Wasser etwas löslich und krystallisirt daraus in Nädelchen; Conrad beschreibt es als einen amorphen Niederschlag.

---

[1]) Diese Berichte **30**, 860.

Beim Erhitzen der Säure auf 200° tritt Gasentwickelung ein, die erst nach längerer Zeit aufhört (6 Stunden). Es geht dabei Wasser weg, und es hinterbleibt ein Harz. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht ein dicker Syrup, der sich beim Eindampfen mit Wasser in eine krystallinische Substanz vom Schmp. 140° verwandelt. Diese ist Acetyldimethyläpfelsäure, da sie sich beim Kochen mit Alkalien in Essigsäure und Dimethyläpfelsäure spalten liess, welche durch den Schmp. 130° und das in Nadeln krystallisirende Silbersalz identificirt wurde. Auch nach dem Verfahren von Biedermann — Erhitzen mit einem Molekül Essigsäureanhydrid — gelang die Ueberführung in das Lacton nicht. Es wurde ein dickes Oel erhalten, das Krystalle ausschied, welche aber über 100° schmolzen und daher nicht das Lacton sein konnten.

---

351. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber *cis*- und *trans*-Isomerie bei Lactonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Kachler und Spitzer[1]) haben bei der Bromirung der Camphoronsäure zwei isomere Lactonsäuren der Oxycamphoronsäure erhalten, welche mit einem Molekül Krystallwasser krystallisiren und daher von ihnen unter Vorbehalt als α- und β-Oxycamphoronsäuren beschrieben worden sind. Sie geben ferner an, dass die α-Säure zwei, die β-Säure dagegen beim Kochen mit Barytwasser drei Aquivalente Baryum aufnehme. Da die Camphoronsäure nach der Formel von Bredt eine Trimethyltricarballylsäure ist, welche nur ein einziges Oxyderivat liefern kann, sollte die Differenz zwischen beiden Säuren nur auf einer geometrischen Isomerie beruhen können. Wir haben daher die α-Säure einer Titration unterworfen und dabei gefunden, dass in der Kälte genau zwei Moleküle Kali zur Neutralisation erforderlich sind, während beim Kochen etwas mehr Kali, wenn auch lange nicht ein ganzes Molekül aufgenommen wird. Die Erscheinungen bei der Titration sind ganz dieselben, wie bei ähnlichen mehrbasischen Lactonsäuren, das heisst der Neutralisationspunkt ist nicht mehr genau erkennbar, wenn mehr Kali zugesetzt wird, als der Sättigung der freien Carboxylgruppen entspricht, was wohl der Rückbildung des Lactonringes unter Abspaltung von Alkali zuzuschreiben ist.

---

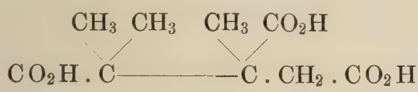
[1]) Monatsh. f. Chem. 9, 708.

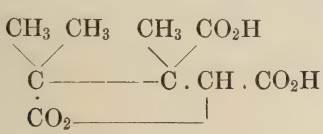
Die Titration wurde in folgender Weise ausgeführt:

0.2420 g der lufttrocknen, bei 207—208° schmelzenden Substanz brauchten bei der Titration unter Eiskühlung 20.75 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, nach halbstündigem Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge auf dem Wasserbade und Zurücktitriren mit Salzsäure unter Eiskühlung 22.35 ccm Normal-Kalilauge. Es wurde hierbei so lange Salzsäure hinzugesetzt, bis die sich immer wieder rothfärbende Flüssigkeit dauernd farblos blieb. Für eine Säure von der Formel $C_9H_{14}O_7$ ergeben sich demnach folgende Zahlen.

	zweibasisch	dreibasisch
Berechnet	20.68	31.03
Gefunden	20.75	22.35

Die Formel der Camphoronsäure von Bredt, sowie die der zugehörigen Lactonsäure ist nun folgende:





Die Isomerie der beiden Lactonsäuren kann daher auf einer *cis-trans*-Isomerie beruhen, indem die beiden freien Carboxylgruppen einmal auf einer Seite des Lactonringes, das andere Mal auf beiden Seiten desselben zu stehen kommen.

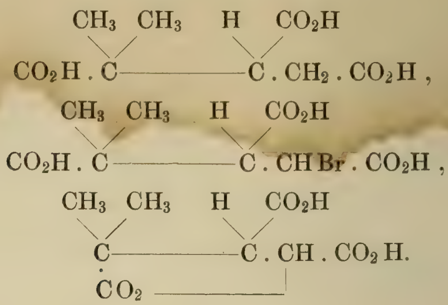
Da wir bei der Bromirung der Isocamphoronsäure und der Dimethyltricarballylsäure ähnliche Verhältnisse beobachteten, haben wir die von der letzteren abgeleitete Lactonsäure einem eingehenderen Studium unterworfen und dabei festgestellt, dass die beiden isomeren Lactonsäuren der Oxydimethyltricarballylsäure ein Verhalten zeigen, welches ganz mit dem der bekannten, durch *cis-trans*-Isomerie miteinander verknüpften Substanzen übereinstimmt.

Lactonsäuren der Oxydimethyltricarballylsäure.

Die Camphoronsäure enthält nur ein durch Brom ersetzbares α-Wasserstoffatom, die Dimethyltricarballylsäure dagegen zwei, so dass man im Zweifel bleiben kann, welches von den beiden durch Brom ersetzt wird.

Da indessen die Lactonsäure der Dimethyltricarballylsäure beim Schmelzen mit Kali unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure giebt, wird es wahrscheinlich, dass das Brom bei der Dimethyltricarballyl-

säure an dieselbe Stelle tritt wie bei der Trimethyltricarballylsäure (Camphoronsäure), wie folgende Formeln zeigen:



Die beiden Carboxyle nehmen in dem Lactonring dieselbe Stellung ein wie in der Hexahydrophtalsäure. Der Unterschied, dass die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome in ersterer Substanz ungleich, in letzterer gleich sind, kommt erst dann in Betracht, wenn es sich um die Spaltung dieser inactiven Substanzen in active handeln würde.

Ein wesentlicher Punkt ist noch die Frage, ob die beiden isomeren Lactonsäuren bei der Spaltung des Lactonringes auch entsprechende isomere Oxysäuren liefern. Dies wird durch die Beobachtung bejaht, da jede Lactonsäure bei der Ueberführung in das dreibasische Barytsalz wieder die ursprüngliche Lactonsäure zurückgiebt.

Versuche zur Spaltung dieser optisch inactiven Substanzen in active sind nicht angestellt worden.

cis-Lactonsäure der Oxydimethyltricarballylsäure.

Diese Säure bildet sich als Hauptproduct bei der Zersetzung der gebromten Dimethyltricarballylsäure durch siedendes Wasser und ist schon beschrieben worden[1]). Daselbst ist auch die Analyse der Säure und des Calciumsalzes mitgetheilt.

Sie schmilzt bei 207° und krystallisirt aus Wasser in grossen, flächenreichen Krystallen. Die mit Ammon neutralisirte Säure giebt mit Silbernitrat schwerlösliche Nadeln, mit Chlorcalcium und Chlorbaryum rhombische oder sechsseitige Blätter. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht ein schwer lösliches Pulver, welches wohl jedenfalls das tertiäre Baryumsalz ist. Aus letzterem wird die ursprüngliche Säure mit allen ihren Eigenschaften wiedergewonnen.

trans-Lactonsäure der Oxydimethyltricarballylsäure.

Diese Lactonsäure bildet sich als Hauptproduct bei der Oxydation der Dioxyisocamphoronsäure mit Chromsäure, welche durch Behand-

[1]) Diese Berichte 29, 2794.

lung der zweifach gebromten Isocamphoronsäure mit kochendem Barytwasser erhalten wurde und später beschrieben werden soll. Da diese Säure höher schmilzt und schwerer löslich ist, als die isomere, soll sie als *trans*-Form bezeichnet werden. Die Darstellung eines Anhydrides der zweibasischen Lactonsäure, welche ähnlich wie bei der Hexahydrophtalsäure zur Unterscheidung der *cis*- von der *trans*-Form hätte dienen können, gelang nicht.

Die *trans*-Säure ist in Wasser etwas schwerer löslich, als die *cis*-Säure und krystallisirt gewöhnlich in kleinen kurzen Prismen vom Schmp. 211—212°. Die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln ist ziemlich gleich mit der der *cis*-Säure. Die Analyse stimmte zu der Formel $C_8H_{10}O_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 47.52, H 4.95.
Gef. » » 47.15, 47.56, » 5.04, 5.22.

Die Titration ergab dasselbe Resultat wie bei der *cis*-Säure, indem der Punkt der Neutralisation der Lactonsäure auch bei Eiskühlung nicht scharf zu erkennen ist, und andererseits das Trikaliumsalz zum Theil wieder in das Dikaliumsalz der Lactonsäure übergeht. 0.1403 g Substanz brauchten zur Neutralisation in der Kälte 13.95 ccm Normalkalilauge, in der Wärme beim Zurücktitriren 17.45 ccm; berechnet für die zweibasische Säure 13.98 ccm, für die dreibasische 20.84 ccm.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure giebt mit Silbernitrat beim Einkochen in heissem Wasser leicht lösliche erstarrte Tropfen, mit Chlorcalcium und Chlorbaryum keine Ausscheidung. Die Säure giebt auch mit den Carbonaten dieser letzteren Metalle keine Ausscheidung, wohl aber beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser ein schwer lösliches Pulver, welches offenbar das Tribaryumsalz ist, und aus dem die ursprüngliche Säure regenerirt werden kann. Dass diese in ihren Salzen so gänzlich verschiedene Lactonsäure doch nur ein geometrisch Isomeres der zuerst beschriebenen Säure ist, geht daraus hervor, dass sie ebenso wie diese beim Erhitzen mit Jodwasserstoff quantitativ Dimethyltricarballylsäure liefert und sich mit Leichtigkeit in die andere Form überführen lässt.

Ueberführung der einen Form in die andere.

Erhitzt man 1 g von der *cis*-Form längere Zeit, z. B. 15 Stunden auf 150°, so wird sie zum grössten Theil — etwa $^9/_{10}$ — in die *trans*-Form übergeführt, welche nach dem Abkühlen grösstentheils auskrystallisirt. Die Krystalle wurden abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es waren kleine glänzende Prismen, die bei 211—212° schmolzen nnd in der Löslichkeit und in den Eigenschaften der Salze mit der *trans*-Form übereinstimmten. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 47.52, H 4.95.
Gef. » » 47.36, » 5.01.

Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und bildete dann eine Krystallmasse, welche durch Behandlung mit Calciumcarbonat nach dem Eindampfen noch 0.15 g des Salzes der *cis*-Säure lieferte.

Umgekehrt wird bei der gleichen Behandlung der *trans*-Form ein kleiner Theil in die *cis*-Form übergeführt, sodass das Product der Reaction immer ein Gemenge von viel *trans*- mit wenig *cis*-Säure ist, entsprechend dem bekannten Verhalten der *cis*- und *trans*-Formen.

---

352. Adolf Baeyer: Ueber den Doppelaldehyd der Korksäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Die Leichtigkeit, mit der die α-Oxypinsäure von Bleisuperoxyd in eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Aldehydsäure verwandelt wird, machte es wahrscheinlich, dass diese Reaction allgemeiner Anwendung fähig sei. Wenn dies sich nun auch nicht in vollem Umfang bestätigt hat, da z. B. die α-Oxy-as-dimethylbernsteinsäure von diesem Reagens kaum angegriffen wird, so giebt es doch zahlreiche Substanzen, bei denen die Reaction glatt verläuft. Zu diesen gehört auch die αα-Dioxysebacinsäure.

Dioxysebacinsäure.

Diese Säure ist zuerst von Claus und Steinkauler[1]) durch Bromiren der Sebacinsäure und darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd dargestellt worden. Auwers und Bernhardi[2]) bromirten die Sebacinsäure bei Gegenwart von Phosphor und reinigten die Dibromsäure durch fractionirte Fällung der Lösung in Soda mit Schwefelsäure.

Die nach Auwers und Bernhardi gereinigte Dibromsäure wurde zur Darstellung der Dioxysäure mit einem Ueberschuss von Barytwasser drei Stunden lang gekocht und das ausgeschiedene sandige Barytsalz abgesaugt und heiss gewaschen. 40 g Dibromsäure lieferten so 71 g dioxysebacinsaures Baryum, welches direct verwendet wurde.

---

[1]) Diese Berichte **20**, 2888. [2]) Diese Berichte **24**, 2232.

Doppelaldehyd der Korksäure (Octandial).

Bei der Oxydation einer Oxysäure mit Bleisuperoxyd bildet sich, im Verhältniss wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, welches nicht mehr von Bleisuperoxyd angegriffen wird. Man muss daher eine andere stärkere Säure zur Verhinderung der Bildung eines Bleisalzes hinzusetzen, wozu sich Phosphorsäure besonders eignet.

60 g dioxysebacinsaures Baryum wurden mit 98 g Bleisuperoxyd ($2^1/_2$ Mol.) und der zur Bindung des Bleis und Baryums nöthigen Menge 25-procentiger Phosphorsäure gemischt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Es findet eine starke Kohlensäureentwickelung statt, und das übergehende Wasser, welches deutlich nach Oenanthol riecht, giebt mit salzsaurem Hydroxylamin sofort eine Ausscheidung von schwerlöslichen Krystallen. Als letztere Erscheinung nicht mehr bemerkt werden konnte, wurde das Destillat mit Ammonsulfat gesättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers, dessen Dampf etwas Substanz mit sich führt, hinterblieb ein farbloses Oel, das sich als Doppelaldehyd der Korksäure herausstellte und nach folgender Gleichung entstanden war:

$$CO_2H\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,CO_2H + O_2 = CHO\,.\,CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\,.\,CHO + 2CO_2.$$

Diese in Wasser sehr leicht lösliche Substanz ist in wässriger Lösung sehr beständig, polymerisirt sich aber in reinem Zustande sehr schnell.

Als das Oel im Vacuum bei 30 mm Druck destillirt wurde, ging $^5/_6$ der Menge bei 140—145° als ein farbloses Oel über, während eine syrupartige Masse zurückblieb. Das Destillat erstarrte schon nach einer halben Stunde zu einer kautschuckartigen Masse, die allmälig steinhart wurde und die Zusammensetzung des Doppelaldehydes $C_8H_{14}O_2$ zeigte:

Analyse: Ber. Proc. C 67.61, H 9.86,
Gef. » » 67.37, » 9.88.

Beim Erhitzen des polymerisirten Aldehydes unter gewöhnlichem Druck destillirte $^2/_3$ der Menge bei 230—240° als ein Oel über, welches sich grösstentheils in Wasser löste und alle Eigenschaften des Aldehydes zeigte. Man kann daher wohl sagen, dass der Aldehyd unter theilweiser Zersetzung bei 230—240° siedet, wenn man dabei berücksichtigt, dass der Siedepunkt durch eine geringe Menge von Wasser, welches durch nebenher laufende Condensationsvorgänge gebildet wird, wahrscheinlich etwas herabgedrückt wird.

Die wässrige Lösung des Aldehydes riecht genau wie Oenanthol und zeigt alle Aldehydreactionen. Sie reagirt sofort mit Phenyl-

hydrazin, salzsaurem Hydroxylamin und Semicarbazid, reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, giebt eine krystallinische Verbindung mit Natriumbisulfit und wird von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda momentan oxydirt.

Hydroxylaminverbindung.

Beim Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zur wässrigen Lösung entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurde. Die so erhaltene Verbindung stellt ein aus verwachsenen Prismen bestehendes Krystallpulver vom Schmp. 150—155° dar. Sie ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Die Stickstoffbestimmung stimmt mit der Formel $C_8H_{14}(N.OH)_2$ überein:

Analyse: Ber. Procente: N 16.28.
Gef. » » 16.12.

Semicarbazidverbindung.

Diese Verbindung scheidet sich beim Zusammenbringen der wässrigen Lösung des Aldehydes mit salzsaurem Semicarbazid sofort in kugligen Aggregaten aus, die in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 183—185° unter Gasentwickelung. Die Sickstoffbestimmung führt zu der Formel $C_8H_{14}(:N.NH.CO.NH_2)_2$

Analyse: Ber. Procente: N 32.81.
Gef. » » 32.90.

Oxydation des Doppelaldehydes zu Korksäure.

Die wässrige Lösung des Aldehydes wurde nach Zusatz von Soda mit so viel Permanganat versetzt, dass die violette Farbe 2 Stunden stehen blieb, und darauf der Ueberschuss von letzterem mittels Holzgeist zerstört. Beim Ansäuern des auf ein kleines Volum eingedampften Filtrats schied sich ein weisses Krystallpulver aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln erhalten wurde. Der Schmp. 138—140° stimmt mit dem der Korksäure überein, ebenso das Verhalten der Calcium-, Baryum-, Kupfer- und Silber-Salze, welche direct verglichen wurden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der polymerisirte Aldehyd nicht nur durch Erhitzen, sondern auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in den einfachen übergeführt wird.

Alkalien und wasserentziehende Agentien zerstören ihn gänzlich.

Der Doppelaldehyd der Korksäure ist der erste Doppelaldehyd gesättigter zweibasischer Säuren, mit Ausnahme des schon so lange bekannten ersten Gliedes der Reihe, des Glyoxals.

Diese Untersuchung über die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf α-Oxysäuren wird fortgesetzt, und es ist namentlich die Bearbeitung der Korksäure schon in Angriff genommen.

Hrn. Dr. Villiger sage ich für seine treffliche Unterstützung meinen besten Dank.

---

353. Carl Kjellin: Ueber Isomerieerscheinungen bei den Producten der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester.

(Eingegangen am 11. August.)

In dem Laboratorium von Ernst von Meyer[1]) ist von verschiedenen Seiten die Einwirkung von Diazoniumchloriden auf Cyanessigester untersucht worden, und es hat sich gezeigt, dass die entstandenen Kupplungsproducte von der Formel $CN.CH.N_2R.COOC_2H_5$ ganz allgemein in zwei Isomeren auftreten.

Es war nun wahrscheinlich, dass diese Isomerieerscheinung nicht nur bei den Körpern aus Cyanessigester auftreten werde, sondern wohl ebenso gut bei den ähnlichen Körpern aus Acetessigester sich auffinden liesse. Dies trifft in der That auch zu, obgleich die Isomerieerscheinungen in diesem Falle viel weniger scharf und nicht einmal allgemein auftreten.

Schon in der Litteratur liegen Angaben vor, die auf die Existenz solcher Isomeren hindeuten und zwar gerade bei dem Körper aus

Diazoniumchlorid und Acetessigester,

$$C_6H_5 . N_2CH<\begin{matrix}COCH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Züblin[2]), welcher ihn zuerst darstellte, giebt den Schmp. 59.5° an. Später ist von Richter und Münzer[3]) der Schmp. zu 75° gefunden worden, und endlich hat ihn Bamberger[4]) zu 82—83° festgestellt. Nun ist aber in Wirklichkeit keine von diesen Angaben unrichtig, aber auch anderseits keine ganz genau. Das entstandene Rohproduct, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt nämlich, wenn man ziemlich rasch erhitzt, hauptsächlich bei 80—84°, beginnt aber schon bei 60° zu erweichen und kann bei jeder beliebigen Temperatur zwischen diesen Grenzen zum Schmelzen gebracht werden, wenn man

---

[1]) Krückeberg, Journ. f. pract. Chem. **49**, 323—454; Uhlmann, Journ. f. pract. Chem. **51**, 217—234; Marquardt, Journ. f. pract. Chem. **52**, 160—176.

[2]) Diese Berichte **11**, 1419. [3]) Diese Berichte **17**, 1927.

[4]) Bamberger und Wheelwright, diese Berichte **25**, 3201.

es in ein vorher erhitztes Bad hineinbringt und genügend lange darin lässt. Bei 60° schmilzt er zwar sehr langsam, bei z. B. 72° war aber eine Probe innerhalb einer Minute vollständig geschmolzen.

Die erstarrte Schmelze schmilzt dann gewöhnlich zwischen 48° bis 60°. Solche tiefschmelzenden Producte wurden auch erhalten, als das hochschmelzende eine Zeit lang mit Alkohol gekocht wurde, ja sogar Producte, die zwischen 43—50° schmelzen, sind erhalten worden. Es muss besonders hervorgehoben werden, dass der Körper in wasserhellen, wunderschön ausgebildeten Krystallen erhalten wird, sodass das unscharfe Schmelzen nicht, zumal die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Art des Erhitzens auch nach beliebig oft wiederholtem Umkrystallisiren stets in derselben Weise auftritt, auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Die Sachlage ist hier offenbar die, dass der hochschmelzende Körper sich zum Theil sehr leicht in ein tiefer schmelzendes Isomeres verwandelt. Die zahlreichen Versuche, die beiden Isomeren von einander zu trennen, waren ohne Erfolg. Durch Fällen der alkalischen Lösung des Körpers mit Kohlensäure oder Schwefelsäure, eine Methode, welche bei den Cyanessigesterkörpern eine Trennung der beiden Isomeren erlaubte, führte hier nicht zum Ziel; es entstand in beiden Fällen ein Product, welches, nach dem Schmelzpunkt zu urtheilen, ein Gemisch der beiden Isomeren darstellte.

In Betreff der Darstellung ist nur zu bemerken, dass es nicht nothwendig ist, zuerst das Natriumsalz des Acetessigesters darzustellen; man giebt vielmehr ganz einfach die wässrige Lösung des Diazoniumsalzes zu der mit Natriumacetat versetzten alkoholischen Lösung des Esters hinzu, wobei das Kupplungsproduct sofort so gut wie rein ausfällt.

Eine Analyse hielt ich für überflüssig, da sowohl Züblin wie v. Richter und Münzer schon mit übereinstimmenden Resultaten solche ausgeführt haben, obschon sie Producte von verschiedenen Schmelzpunkten analysirten.

o-Chlordiazoniumchlorid und Acetessigester,

$$ClC_6H_4 . N_2CH<\begin{matrix}COCH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Die mit Natriumacetat versetzte alkoholische Lösung von Acetessigester wird bei 0° mit der Diazoniumlösung in Reaction gebracht. Es resultirt ein gelbes Pulver, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn oder erwärmtem Alkohol kleine dunkelgelbe Nadeln darstellt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 80—83°, aber schon bei 70° ist, besonders bei langsamem Erhitzen, ein beginnendes Schmelzen zu beobachten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_3Cl$.

Procente: N 10.45.

Gef. » » 10.59.

Wird der Körper geschmolzen und wieder rasch zum Erstarren gebracht, so bleibt der Schmelzpunkt unverändert; lässt man ihn sich aber langsam abkühlen, so schmilzt er nachher bei 59—61°. Diese tiefschmelzende Modification entsteht auch durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, besonders wenn man die alkoholische Lösung zuerst einige Zeit lang kocht. Beim Erkalten krystallisiren Nadeln aus, welche sich äusserlich nicht von den oben beschriebenen unterscheiden. Da die Krystallisation hier langsamer verläuft, kann man unter Umständen in der Flüssigkeit schwebende, wasserhelle Prismen bekommen. Schmp. 62—63°. Dass die erstarrte Schmelze um ein paar Grad tiefer schmilzt, rührt wohl davon her, dass sie noch etwas hochschmelzende Substanz enthält.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_3Cl$.

Procente: N 10.45.

Gef. » » 10.71.

Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Körper sind nun auch von einander gänzlich verschieden. So löste sich bei 0° der hochschmelzende in etwa 50 Th. Ligroïn auf, der tiefschmelzende schon in etwa 12 Th.

Durch Umkrystallisiren des Körpers vom Schmelzpunkt 63° unter verschiedenen Bedingungen lässt er sich nicht in den Körper von 83° überführen, wohl aber gelingt dies, wenn man ihn in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge auflöst, durch Hineingiessen in verdünnte Salzsäure wieder ausfällt und aus Ligroïn umkrystallisirt.

Beide Modificationen lassen sich äusserst leicht verseifen und geben dabei eine und dieselbe Säure vom Schmp. 123°.

p-Chlordiazoniumchlorid und Acetessigster,

$$ClC_6H_4 . N_2CH<\begin{matrix}COCH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Bei diesem Körper, der genau wie der vorhergehende dargestellt wird, waren keine Isomeren aufzufinden; er beansprucht aber doch ein gewisses Interesse, weil er genau denselben Schmelzpunkt, nämlich 83°, besitzt wie der entsprechende hochschmelzende Orthokörper.

Es macht also den Eindruck, als ob in der Parareihe die hochschmelzende Modification fehlte und der wirklich vorhandene Körper der tiefschmelzenden Orthomodification entspricht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_3Cl$.

Procente: N 10.45.

Gef. » » 10.39.

s-Tribromdiazoniumbromid und Acetessigester,

$$Br_3C_6H_2 . N_2CH<^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}.$$

Wird aus dem in Wasser gelösten Diazoniumbromid und Acetessigester erhalten. Der neue Körper scheidet sich bei der Reaction als ein bald erstarrendes Oel aus, welches nach dem Umkrystallisiren gelbe Nadeln bildet. Dieselben schmelzen zwischen 95—109° oder sogar 95—113°.

Durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn gelingt es jedoch, eine erste Fraction vom Schmp. 121—123° zu erhalten; dann folgen Fractionen vom Schmp. 117—121° u. s. w. Alle hochschmelzenden Producte gehen nach dem Schmelzen und Erstarren in ein solches, welches zwischen 95—109° schmilzt, über.

Der Körper von 121—123° stellt wohl die ziemlich reine hochschmelzende Modification dar, dagegen gelang es nicht, die tiefschmelzende rein zu bekommen. Umkrystallisationen unter verschiedenen Bedingungen, Lösen des Körpers in Alkali und Ausfällen mit Kohlensäure oder Schwefelsäure führten nicht oder wenigstens nicht mit genügender Sicherheit zum Ziel.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_2O_3Br_3$.

		Procente:	Br 50.95.
Körper vom Schmp. 123°,	gef.	»	» 51.36.
» » » 95—109°,	»	»	» 51.06.

Ohne Isomere auffinden zu können sind noch unter anderen Körpern folgende untersucht resp. neu dargestellt worden:

m-$ClC_6H_4 . N_2CH<^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}$. Bildet dunkelgelbe, sehr spröde, wasserhelle Prismen. Aus Ligroïn umkrystallisirt, zeigen sie den Schmelzpunkt hauptsächlich zwischen 70—80°. Die erstarrte Schmelze oder das aus kochendem Alkohol umkrystallisirte Präparat schmilzt hauptsächlich zwischen 60—70°. Dies deutet wohl darauf hin, dass auch hier zwei leicht in einander übergehende Isomere vorliegen.

o-$BrC_6H_4 . N_2CH<^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 65—70°.

o-$NO_2C_6H_4 . N_2CH<^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}$. Kleine goldglänzende Blättchen. Schmp. 85—95°.

p-$NO_2C_6H_4 . N_2CH<^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}$. Aus Alkohol gelbe Nadeln, welche bei 122—123° schmelzen.

o-$ClC_6H_4 . N_2CH<^{NO_2}_{CH_3}$. Aus Alkohol orangegelbe Blättchen, welche unter Zersetzung unscharf bei 112° schmelzen. Die alkalische

Lösung mit Kohlensäure oder Schwefelsäure gefällt giebt einen und denselben Körper.

Um nun diese Isomerieerscheinung zu deuten, kann man natürlich, wie E. v. Meyer bei den verwandten Körpern aus Cyanessigester gethan hat, sie im Sinne der Structurisomerie auffassen, z. B.:

$$CH_3CO . CH . CO_2C_2H_5 \atop N:N . C_6H_4Cl \qquad CH_3CO . C . CO_2C_2H_5 \atop N . NH . C_6H_4Cl$$

Für die wahre Azoformel des direct entstandenen Körpers sollte nun eben die Bildungsweise sprechen.

Mit wenigstens demselben Rechte kann man sie aber wohl auch als stereoisomere Hydrazone betrachten.

$$CH_3CO . C . CO_2C_2H_5 \atop ClC_6H_4 . NH . N \qquad CH_3CO . C . CO_2C_2H_5 \atop N . NH . C_6H_4Cl$$

Hierfür sprechen folgende Gründe:

1) dass niemals isomere Körper bei den symmetrisch gebauten Molekeln, nämlich bei den ganz ähnlichen Condensationsproducten von Malonitril[1]) und Malonsäure aufgefunden worden sind,

2) dass Diazoniumsalz nicht mit dem alkylirten Acetessigester oder Cyanessigester[2]) reagirt,

3) dass endlich beide Isomeren genau dieselbe Farbe besitzen, was vielleicht nicht der Fall wäre, wenn die eine ein Hydrazon, die andere eine Diazoverbindung darstellte.

Würzburg. Laboratorium von Prof. Hantzsch.

---

354. Carl Kjellin: Ueber die Einwirkung von Brom auf β-Benzylhydroxylamine und die Constitution der Bisnitrosylbenzyle.

(Eingegangen am 11. August).

Gemeinschaftlich mit Kuylenstjerna[3]) habe ich gezeigt, dass Brom und β-Benzylhydroxylamine unter gleichzeitiger Bildung von Bisnitrosylbenzylen und Oximen mit einander reagiren. Ich habe nun diese Reaction quantitativ verfolgt und, um zu erfahren, ob dieselbe nicht von der Verdünnung beeinflusst wird, Versuche bei verschiedenen Concentrationen ausgeführt.

Bei jedem Versuch kamen 1 bis 2 g Chlorhydrat von dem betreffenden Hydroxylamin zur Verwendung. Die wässrige Lösung

---

[1]) Schmidtmann, diese Berichte **29**, 1175.

[2]) Siehe die citirte Abhandlung von Krückeberg.

[3]) Diese Berichte **30**, 1896.

wurde dann mit concentrirtem Bromwasser, bis zum geringen Ueberschuss, vermittels einer Bürette gefällt und der Niederschlag abfiltrirt und entweder zuerst getrocknet und gewogen oder direct in einem Becherglas mit Aether gewaschen, bis das zurückgebliebene Bisnitrosyl den richtigen Schmp. besass. Aus dem Aether wurde das Oxim erhalten. In einigen Fällen wurde auch die in dem wässrigen Filtrat vorhandene, kleine Oximmenge mit Aether ausgezogen, was aber nur schwer vollständig gelingt.

Hydroxylaminchlorhydrat	Concentration	Bisnitrosyl pCt. v. d. Theorie	Oxim pCt. v. d. Theorie	Niederschlag pCt. v. d. Theorie	Gesammtausbeute pCt. v. d. Theorie
o-Nitrobenzyl-	1 : 50	54, 45	—, —	93, —	
»	1 : 100	20.8, 27,65	76.5, —	87.5, —	97.4[1]), —
»	1 : 250	65, 65	—, —	—, —	
p-Nitrobenzyl-	1 : 40	61, —	—, —	—, —	
»	1 : 100	70, —	—, —	87, —	
p-Brombenzyl-	1 : 40	45, —	—, —	—, —	
»	1 : 100	50.9, 52.4	46.7, —	—, 89	97.5 —
»	1 : 130	62.7, —	—, —	87, —	
β-Benzyl-	1 : 40	76, —	—, —	—, —	
»	1 : 100	73, —	—, —	—, —	

Das aus der ätherischen Lösung gewonnene Oxim besass absolut oder fast absolut den richtigen Schmelzpunkt, und die Verunreinigungen konnten quantitativ nur sehr gering sein. Etwas weniger rein war natürlich das aus dem Filtrat gewonnene Oxim. Jedenfalls handelt es sich hier um eine sehr glatt verlaufende, chemische Reaction und man darf wohl sagen, dass folgende Gleichung ein exacter Ausdruck ist für die Gesammtreaction, welche sich bei der Einwirkung von Brom auf β-Benzylhydroxylamine abspielt.

$$(x + y) R . CH_2 . NH . OH + (x + y) Br_2 = x R . CH : N . OH$$
$$+ \frac{y}{2} (R . CH_2 . NO)_2 + 2 (x + y) HBr.$$

Die Bisnitrosyle spalten sich unter der Einwirkung von Alkalien, oder sogar beim Kochen mit Alkohol glatt in zwei Moleküle Aldoxim. Hauptsächlich auf Grund dieser Thatsachen hat Behrend den Bisnitrosylen die Formel $R.CH_2.N\langle{}^{O}_{O}\rangle N.CH_2.R$ zugeschrieben. Leider scheint die Behrend'sche Formel, so wohlbegründet sie auch ist, nicht allgemein angenommen worden zu sein.

Den glatten Zerfall der Bisnitrosyle in Oxim, unter der Einwirkung eines neutralen Körpers, habe ich auch in einem anderen Fall be-

[1]) Gesammtausbeute = Niederschlag + dem in dem wässrigen Filtrat vorhandenen Oxim.

bachtet. Sämmtliche von mir untersuchte Bisnitrosyle lösen sich bei twa 105° sehr leicht in Nitrobenzol auf und nach dem Abdampfen es Lösungsmittels hinterbleibt prachtvoll krystallisirtes Oxim in einer usbeute von über 80 pCt. Ausser Oxim war, wie es schien, auch itril entstanden offenbar durch Wasserabspaltung aus Syn-aldoxim.

Die synthetischen Methoden, welche Behrend zur Darstellung einer Bisnitrosyle benutzte, waren dagegen derart, oder sie verliefen o wenig glatt, dass man aus denselben keinen Schluss auf die Contitution der Bisnitrosyle ziehen konnte. Dagegen scheint mir wohl ie von Kuylenstjerna und mir benutzte Methode so beschaffen zu ein, dass sie erlaubt, Schlüsse auf die Constitution zu ziehen.

Unter der Voraussetzung, dass zuerst ein Benzylbromhydroxylmin entsteht, was kaum zu bezweifeln ist, kann die darauf folgende Bromwasserstoffabspaltung in dreierlei Weise vor sich gehen:

I. $R.CH_2.NBr.OH = R.CH:N.OH + HBr$,

II. $R.CH_2.NBr.OH = R.CH_2.NO + HBr$,

II. $R.CH_2.N\left\langle\begin{matrix}Br \\ OH\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}HO \\ Br\end{matrix}\right\rangle N.CH_2.R = R.CH_2.N\left\langle\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\rangle N.CH_2.R + 2HBr.$

Die erste Gleichung führt also zum Oxim, welches ja auch actisch entsteht, und die Gleichung III veranschaulicht die Entstehung ler Behrend'schen Atomcomplexe. Betrachten wir vorläufig dieselbe ls ausgeschlossen, so kommt Gleichung II mit in Betracht, und das Bisnitrosyl muss durch Polymerisation von monomolekularem Nitrosyl ntstanden sein. Ein solches Polymerisationsproduct nun, wenn man ns Auge fasst, dass es Stickstoff in directer Verbindung mit Sauerstoff aben muss und ausserdem dimolekular ist, kann nur folgende zwei Zusammensetzungen besitzen

I. $\begin{matrix}R.CH_2.N - N.CH_2.R \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ O - O\end{matrix}$ II. $R.CH\left\langle\begin{matrix}NH.O \\ O.NH\end{matrix}\right\rangle CH.R.$

Die erste Formel kann nicht in Betracht kommen, da sie in keiner Weise mit den Eigenschaften der Bisnitrosyle sich vereinigen ässt. Was die Formel II betrifft, so wäre sie durch eine ziemlich durchgreifende Atomverschiebung entstanden; wenn eine solche stattindet, ist es doch am wahrscheinlichsten, dass sie zu der beständigeren Oximgruppirung führt. Ausserdem ist es sehr fraglich, ob ein Körper von dieser Constitution beim Spalten Oxim geben würde.

Es bleibt, wie es mir scheint, keine andere Formel als die Behrend'sche übrig.

Würzburg, den 10. August 1897.

355. Karl G. Zwick: Zur Kenntniss des Bixins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. August.)

Mit der Untersuchung des Orleanfarbstoffes, des Bixins, beschäftigt und genöthigt, auf kurze Zeit die Untersuchung zu unterbrechen, erlaube ich mir zunächst die Methode kurz anzugeben, nach der es mir gelungen ist, das Bixin krystallinisch zu erhalten.

Der Orlean wird auf dem Wasserbade unter gelegentlicher Zerschneidung der Brocken gut getrocknet. Ist er trocken, so wird er gemahlen, dann während einiger Stunden nochmals getrocknet und hierauf zu feinem Pulver vermahlen. Das Pulver wird, mit Chloroform schwach angefeuchtet, in einen Extractionsapparat gebracht und am Rückflusskühler (in etwa 24 Std.) vollständig ausgezogen. Das Chloroform wird abdestillirt, das zurückbleibende Extract auf dem Wasserbade möglichst gut getrocknet, zerrieben und mit niedrigsiedendem Ligroïn in einem Soxhlet etwa 4—6 Std. lang ausgezogen.

Von dem Ligroïn wird der ungelöst bleibende Rückstand durch Trocknen auf dem Wasserbade befreit und dann so lange im Soxhlet mit Chloroform extrahirt, bis das Extractionsmittel farblos abläuft. (Der krystallisirende Bestandtheil wird zuletzt gelöst!) Die so aus dem Chloroform erhaltenen Krystalle werden nach dem Erkalten abfiltrirt, zuerst an der Luft und, wenn lufttrocken, noch auf dem Wasserbade gut getrocknet. Sie werden dann mit Ligroïn gewaschen und gut vom Ligroïn durch Trocknen auf dem Wasserbade befreit.

Die trocknen Krystalle werden im Soxhlet, wie vorher, in Chloroform gelöst und nach je eintägiger Extraction abfiltrirt. (Ist die Krystallanreicherung zu weitgehend, so werden die Krystalle durch anhaftende Mutterlauge zu sehr verschmiert und brennen auch leicht an.) Die Krystalle werden schliesslich mit wenig Chloroform gewaschen, abgesaugt, an der Luft und dann auf dem Wasserbade getrocknet.

Die Krystalle zeigen das von Etti beschriebene Aussehen und gaben auch bei Verbrennung zu Etti's Formel stimmende Zahlen; nach seiner Vorschrift konnte ich sie jedoch nie erhalten.

Mit weiteren Versuchen bin ich beschäftigt und bitte, mir dies Gebiet überlassen zu wollen.

Würzburg, Technologisches Institut.

356. Hans von Baeyer und K. A. Hofmann: Acetodiphosphorige Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bei Versuchen über die Einwirkung von phosphoriger Säure auf Ammonnitrat erhielt der eine von uns (Hans v. Baeyer) eine schwer lösliche, schön krystallisirte Substanz, die als das Natriumammoniumsalz einer phosphor- und kohlenstoff-haltigen Säure erkannt wurde. Die bei diesen Versuchen verwendete phosphorige Säure war nach gütiger Mittheilung der Firma Schuchardt als Nebenproduct bei der Darstellung von Acetylchlorid erhalten worden und zwar aus Phosphortrichlorid und Eisessig. Nach Béchamp[1]) geht hierbei das Phosphorchlorid in phosphorige Säure über, was auch für die erste Phase der Reaction richtig sein dürfte.

Doch fand Menschutkin[2]), dass Acetylchlorid auf phosphorige Säure bei 120° unter Bildung von acetylpyrophosphoriger Säure $P_2H_3(C_2H_3O)O_5 + 2H_2O$ einwirkt. Ein ähnlicher Vorgang führt nun schon bei niederer Temperatur zur acetodiphosphorigen Säure.

Zur Darstellung lässt man ein kalt bereitetes Gemisch von 100 g Eisessig und 80 g Phosphortrichlorid 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann eine Stunde lang am Rückflusskühler und schliesslich nach dem Abdestilliren des Chlorids noch einige Minuten auf 120—130°.

Um von der noch vorhandenen phosphorigen Säure zu trennen, stellt man am besten das Calciumammoniumsalz dar. Dies geschieht nach dem Uebersättigen mit 7-prozentigem Ammoniakwasser durch Zugabe von Salmiaklösung und soviel Chlorcalcium, dass der anfangs entstandene Niederschlag eben noch verschwindet. Erwärmt man dann auf 60—70°, so tritt nach einiger Zeit die Ausscheidung einer weissen Fällung ein, die bald krystallinisch wird und dann aus dünnen Nadeln von gerader Auslöschung und schwacher Doppelbrechung besteht. Oefters sind die Nadeln radial vereint, hie und da auch bündelförmig zusammengelagert. Nach dem Absaugen löst man in Salzsäure und fügt so lange Ammoniakwasser hinzu, bis der erst entstandene amorphe Niederschlag sich wieder gelöst hat, filtrirt von einer eventuell gebliebenen Trübung ab und erwärmt. Bei 50° beginnt wieder die Ausscheidung. Man wiederholt das Reinigungsverfahren bis das Salz beim Kochen mit Silbernitratlösung nicht mehr geschwärzt wird. Zum Unterschiede von der phosphorigen und von

[1]) Jahresber. Fortschr. Chem. **1855**, 504.

[2]) Ann. d. Chem. **133**, 317.

der acetylpyrophosphorigen Säure reducirt unser Präparat Silberlösung weder in neutraler noch in ammoniakalischer Lösung. Erst auf Zusatz von Natronlauge zu letzterer erfolgt beim Erwärmen allmählige Abscheidung von Silber.

Ganz dieselbe Substanz erhält man auch durch Kochen von krystallisirter phosphoriger Säure mit Acetylchlorid und schliessliches Erhitzen auf 120°.

Das reine Calciumammoniumsalz enthält auf Thon getrocknet sehr viel Krystallwasser, womit die schwache Doppelbrechung im Einklange steht. Im Vacuum über Schwefelsäure werden 52.7 pCt. Wasser abgegeben; die Substanz hat dann die Zusammensetzung:

$$C_2P_2O_7H_4Ca(NH_4)_2.$$

Analyse: Ber. Procente:	C 8.63,	P 22.30,	N 10.01,	H 4.32,	Ca 14.39.
Gef. »	» 8.82,	» 22.01,	» 9.85,	» 5.08,	» 14.77.

Trocknet man bei 80° bis zur Gewichtsconstanz, so entweicht Wasser und Ammoniak. Die Analyse ergab für $C_2P_2O_6H_3CaNH_4$:

Analyse: Ber. Procente:	P 25.51,	Ca 16.46.
Gef. »	» 24.60,	» 16.28.

Zur Phosphor- und Calcium-Bestimmung musste mehrere Stunden lang mit rauchender Salpetersäure auf 200° erhitzt werden, da Salpetersäure und selbst Königswasser beim Kochen kaum angreifen. Demgemäss werden Quecksilberchlorid und selbst Goldchlorid nicht reducirt. Die Trennung von Phosphorsäure und Kalk geschah nach der Molybdänmethode.

Ausser den beschriebenen Calciumammoniumsalzen scheinen noch kalkreichere, aber immer ammoniakhaltige Substanzen zu entstehen, wenn die Menge des Chlorammons vermindert und die des Ammoniaks zur Erzielung einer stark alkalischen Reaction vermehrt wird. Jedenfalls sind diese Verbindungen äusserlich dem analysirten Salz täuschend ähnlich und wie dieses in Wasser kaum löslich.

Beim Digeriren des Calciumdiammoniumsalzes mit überschüssiger Silbernitratlösung entstehen doppelbrechende, farblose oder höchstens schwach gelbliche Stäbchen, die neutral reagiren und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet der Formel $C_2P_2O_6H_3CaAg$ entsprachen.

Analyse: Ber. Procente:	Ag 32.43,	Ca 12.01.
Gef. »	» 31.76,	» 11.84.

Auffallenderweise wird demnach das Calcium hier nicht durch Silber verdrängt, sondern es wird ein Ammonium gegen Silber ausgetauscht, während ein Wasser und das zweite Ammoniak austreten. Erst nach wiederholtem Erhitzen mit stets erneuerter, überschüssiger Silbernitratlösung nimmt der Kalkgehalt ab, doch gelingt es nicht, ein kalkfreies Silbersalz auf diesem Wege herzustellen.

Dem Calciumammoniumsalz entspricht ein Manganoammoniumsalz von schwach röthlicher Farbe aber sonst vollkommen gleichem Aeusseren und gleichem Verhalten. Die Stickstoffbestimmung ergab 9.37 pCt. Stickstoff statt 9.44 pCt. wie es die Formel

$$C_2\,P_2\,O_7\,H_4\,Mn\,(NH_4)_2$$

erfordert.

Erwärmt man das Calciumammonsalz mit einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat nach Zusatz von ein wenig Alkali, so wird Ammoniak durch Hydroxylamin ersetzt. Es entstehen radial vereinte Prismen, die in Wasser etwas löslicher sind, als die analoge Ammoniakverbindung und schwach sauer auf Lakmus reagiren. Das Hydroxylamin ist nur salzartig gebunden, da Fehling'sche Lösung sogleich sehr kräftig reducirt wird. Analyse mit vacuumtrockner Substanz: für $C_2\,P_2\,O_7\,H_4\,Ca(NH_3\,.\,OH)_2$.

Ber. Procente:	P	20.00,	Ca	12.91.
Gef. »	»	20.45,	»	13.20.

Ist die Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in starkem Ueberschuss, so entsteht infolge der sauren Reaction dieses Salzes die Verbindung $C_2\,P_2\,O_7\,H_5\,Ca\,(NH_3\,.\,OH)$.

Eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Calciumammoniumsalz zeigen die folgenden Natriumammoniumsalze sowohl im Habitus als auch in der Löslichkeit.

Zur Darstellung wird die rohe, aus phosphoriger Säure und Acetylchlorid oder aus Phosphortrichlorid und Eisessig erhaltene Säure halbseitig mit Soda neutralisirt, worauf man etwas mehr als die dem Alkali äquivalente Menge Salmiak zufügt und stark einengt. Nach einigen Stunden, bisweilen auch erst nach einigen Tagen, erstarrt die zähe Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Dieser wird von der sauren Flüssigkeit abgesaugt und in heissem Wasser unter Zusatz von soviel Ammoniak, dass nur noch ganz schwach saure Reaction vorhanden ist, gelöst, event. filtrirt und nach dem Abkühlen auf + 10° mit starkem Ammoniakwasser versetzt. Es fällt ein Niederschlag, der aus farblosen, winzigen Nadeln besteht, die dem Calciumammoniumsalz sehr ähnlich sehen, sich aber in reinem Wasser nicht unbeträchtlich lösen. Diese Löslichkeit wird erhöht durch Zusatz von etwas Ammoniak und Erwärmen, aber vermindert durch Zusatz von starkem Ammoniakwasser. Dieses Lösen und Fällen muss so oft wiederholt werden, bis durch Silbernitratlösung keine Schwärzung mehr hervorgerufen wird. Trocknet man das reine Salz im Vacuum über Schwefelsäure, so geht ausser Krystallwasser etwas Ammoniak fort.

Analyse: Ber. für $C_2\,P_2\,O_7\,H_3\,Na_2\,(NH_4)_3 + 1\,H_2O$.

Procente:	P	19.43,	C	7.50,	Na	14.37,	N	13.12,	H	5.31.
Gef. »	»	19.31,	»	7.92,	»	13.89,	»	11.05,	»	5.07.

Das Deficit im Stickstoff beweist den Ammoniakverlust, der vermieden werden kann, wenn man über Aetzalkali in einer Ammoniakatmosphäre trocknet. Solche Substanz gab beim Destilliren mit Natronlauge 12.88 und 12.71 pCt. Ammoniak, sowie 35.4 pCt. Gewichtsabnahme bei 110° statt 12.94 pCt. Ammoniak und 36.1 pCt. Abnahme für das Dinatriumtriammoniumsalz mit 6 Mol. Wasser.

Beim Erhitzen auf 110° entweichen zwei Moleküle Ammoniak, denn der Rückstand enthält nur noch 6.82 pCt. Stickstoff. Silbernitratlösung giebt mit so bereitetem Salz farblose stickstofffreie Stäbchen, die in Wasser sich spurenweise lösen und auf Lakmus schwach sauer reagiren. Dies letztere weist auf das Vorhandensein freier Säurehydroxyle hin zum Unterschiede von dem S. 1974 erwähnten Calciumsilbersalz, das um ein Molekül Wasser ärmer ist und neutral reagirt.

Analyse: Ber. für $C_2P_2O_7H_5Ag_3$.

	Procente:	Ag 61.54,	C 4.54,	H 0.95.
Gef.	»	» 61.56,	» 4.56,	» 1.09.

Fällt man die Lösung des Dinatriumtriammoniumsalzes mit Silbernitrat, so entsteht eine amorphe Substanz, deren Silbergehalt etwas tiefer liegt, als einem quaternären Silbersalz entspräche.

Leitet man in die heiss bereitete, gesättigte Lösung des Dinatriumtriammoniumsalzes Kohlensäure ein, so scheidet sich allmählich ein ziemlich schwer lösliches Dinatriumammoniumsalz aus, das doppeltbrechende flache Nadeln von gerader Auslöschung bildet und ziemlich stark sauer auf Lakmus reagirt. Nach fünfstündigem Trocknen im Vacuum führte die Analyse zur Zusammensetzung

$$C_2P_2O_7H_4Na_2(NH_4)_2 + 2H_2O.$$

Ber.	Procente:	N 8.69,	Verlust bei	110° 22.05 pCt.
Gef.	»	» 8.92,	»	» 110° 22.11 »

Der Verlust bei 110° setzt sich zusammen aus dem Krystallwasser, einem Molekül Constitutionswasser und einem Ammoniak, da auch hier Dinatriummonoammoniumsalz zurückbleibt.

M o n o n a t r i u m m o n o a m m o n s a l z entsteht beim Krystallisiren der vorhergehenden Substanzen aus deutlich saurer Lösung; wiederum von ähnlichem Aussehen wie die anfangs beschriebene Calciumverbindung. Doch ist es in Wasser leichter löslich, als die mehr Base enthaltenden Salze und reagirt auf Lakmus stark sauer. Die vacuumtrockne Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_2P_2O_7H_6NaNH_4$.

	Procente:	P 25.30,	NH_3 6.93.
Gef.	»	» 25.42,	» 6.47.

In Wasser sehr leicht löslich und darum schwer zu reinigen sind das ammoniakfreie Natrium- und Kalium-Salz.

Durch längeres Erhitzen der Natriumammonverbindung mit Natronlauge wird alles Ammoniak ausgetrieben, allerdings langsamer, als dies sonst bei Ammonsalzen der Fall ist; es krystallisirt schliesslich $C_2P_2O_7H_3Na_5 + 3H_2O$ in kugelig vereinten, feinen Nadeln von stark alkalischer Reaction.

Analyse:	Ber. Procente:	P 16.75, Na 31.10.
	Gef. »	» 15.91, » 31.49.

Das ähnlich krystallisirende, ebenfalls leicht lösliche Kaliumsalz besitzt eine analoge Zusammensetzung.

Aus diesen Salzen geht hervor, dass unsere Säure fünfbasisch ist. In welcher Oxydationsstufe der Phosphor vorliegt, liess sich durch Titration nicht mit Sicherheit ermitteln. Löst man etwa das Calciumammoniumsalz in verdünnter Schwefelsäure und fügt dann Permanganatlösung hinzu, so erfolgt zunächst keine Entfärbung. Erst beim Kochen wird Permanganat reducirt, aber dann unter gleichzeitiger Braunsteinbildung, so dass doppeltes Zurücktitriren mit Oxalsäure und dann wieder Permanganatlösung erfordert wird. Der Sauerstoffverbrauch betrug etwas mehr, als zwei Atome Sauerstoff auf 2 Atome Phosphor, so dass dieser wahrscheinlich im Oxydationsgrade der phosphorigen Säure sich vorfindet. Zudem ist zu beachten, dass bei der Darstellung unserer Säure aus phosphoriger Säure und Acetylchlorid keine Phosphorsäure und auch keine niedrigen Oxydationsproducte des Phosphors nebenher gebildet wurden.

Beim Oxydiren mit Permanganat in kochender, verdünnt schwefelsaurer Lösung tritt Essigsäure auf, woraus hervorgeht, dass die Methylgruppe intact geblieben ist.

Die Spaltung der Säure gelingt nur sehr schwierig. Durch 8-stündiges Erhitzen mit 5-procentiger Natronlauge auf 170° war nur ein Theil zersetzt worden. Es war im Rohre Druck vorhanden, wohl von abgespaltenem Wasserstoff, und konnte Phosphorsäure nachgewiesen werden, was auf eine Zersetzung von phosphoriger Säure hinweist.

15-procentige Schwefelsäure zersetzt erst nach 16 Stunden bei 170° den grössten Theil der Substanz in phosphorige Säure und Essigsäure. Daneben trat auch Phosphorsäure und wahrscheinlich Aldehyd auf, denn das bei Wasserbadtemperatur erhaltene Destillat reducirte ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge sehr schnell.

Das Auftreten von Aldehyd und Phosphorsäure zeigt, dass bei der Spaltung neben dem normalen Zerfall in Essigsäure und phosphorige Säure eine Oxydation der letzteren auf Kosten jener stattgefunden hat.

Die grosse Beständigkeit unserer Säure zeigt sich auch darin, dass selbst salpetersaure Molybdänlösung beim Erhitzen keine Spur eines Niederschlages giebt und dass kein Edelmetall reducirt wird.

Diese Thatsachen sprechen für die Annahme, dass beide Phosphoratome direct an Kohlenstoff gebunden sind, denn eine P—O—C-Bindung sollte leicht verseifbar sein.

Die Bildung der Säure verläuft demnach wohl in zwei Phasen. Zuerst entsteht acetylphosphorige Säure $H_3CCO . PO(OH)_2$[1]), indem das direct an Phosphor gebundene Wasserstoffatom der phosphorigen Säure[2]) durch Acetyl ersetzt wird. An die Carbonylgruppe lagert sich dann weitere phosphorige Säure an, vielleicht unter Bildung einer ähnlichen, aber viel beständigeren Bindung wie zwischen Ketonen oder Aldehyden und Bisulfit.

Die so entstandene Formel $H_3CC(OH)[PO(OH)_2]_2$ steht mit den bis jetzt beobachteten Thatsachen in gutem Einklang; doch werden wir nicht ermangeln, durch eine genaue Untersuchung der aus Benzoylchlorid und Eisessig entstehenden analogen Verbindung weiteres Material zu beschaffen.

---

357. F. Röhmann: Zur Kenntniss der bei der Trypsinverdauung aus dem Caseïn entstehenden Producte. I.

[Aus dem chem. Laboratorium des physiologischen Instituts zu Breslau.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bekanntlich ist in der Bauchspeicheldrüse (Pancreas) ein Eiweiss verdauendes Ferment, das Trypsin, enthalten, unter dessen Wirkung, ähnlich wie beim Kochen mit Säuren, aus dem Eiweiss neben peptonartigen Körpern krystallinische Producte — Amidosäuren und Säureamide der fetten und aromatischen Reihe — entstehen.

Für das Studium der Eiweisszersetzung besitzt das Trypsin gegenüber dem Kochen mit Säuren zunächst den Vortheil, dass die Zersetzung anscheinend (vgl. R. Cohn, Z. f. physiol. Chem. **22**, 153) nicht so tiefgreifend ist, wie bei diesem, dass stets eine bestimmte, beschränkte Anzahl von Verdauungsproducten entsteht und secundäre Reactionen ausgeschlossen erscheinen.

Die bei der Trypsinwirkung aus dem Eiweiss entstehenden Producte sind bisher nur wenig eingehend untersucht worden. Ein Weg zur systematischen Trennung der Amidosäuren ist kaum vorhanden.

Im Folgenden sollen zunächst einige Beobachtungen, die zur Auffindung einer einfachen und sicheren Methode zur Darstellung des Leucins (α-Amidoisobutylessigsäure) führten, beschrieben werden.

---

[1]) Menschutkin, Ann. d. Chem. **133**, 317; Wedensky, Ber. russ. chem. Ges. **20**, 31.

[2]) Michaelis und Becker, diese Berichte **30**, 1003.

Zu den Verdauungsversuchen wurde anfangs, unter Benutzung der Erfahrungen von W. Kühne, eine ziemlich reine Trypsinlösung in folgender Weise dargestellt: Die frische Bauchspeicheldrüse vom Rinde bleibt einen Tag liegen, wird zerkleinert und mit Chloroformwasser bei 35° mehrere Stunden extrahirt. Das Extract wird durch Faltenfilter filtrirt, mit soviel Soda versetzt, dass die Lösung 0.5 pCt. davon enthält und unter Zusatz von Thymol der Selbstverdauung überlassen, dann wird filtrirt und mit Ammoniumsulfat gesättigt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, auf einer Thonplatte ausgebreitet, in Wasser gelöst und zwei Tage in fliessendem Wasser dialysirt. Die filtrirte Flüssigkeit löst Fibrin in kurzer Zeit auf.

Als Eiweisskörper benutzte ich zur Verdauung das Caseïn. Dasselbe ist ein einheitlicher, leicht in grossen Quantitäten zu gewinnender Stoff. Es wurde mir in vorzüglicher Reinheit als solches bezw. in Form von Nutrose (Caseïnnatrium) von Seiten der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning zu Höchst a/M. freundlichst zur Verfügung gestellt.

Das Caseïn wurde in 1-procentiger Sodalösung von der obigen Trypsinlösung in wenigen Tagen unter Bildung reichlicher Mengen von Tyrosin und Leucin verdaut.

Die Versuche, aus dem Rohleucin reine Producte herzustellen, zeigten jedoch bald, dass man nur dann zum Ziele gelangen konnte, wenn man mit nicht zu kleinen Mengen desselben arbeitete. Für die Gewinnung grösserer Mengen Leucin war es aber überflüssig, die reine Fermentlösung zu benutzen; es genügte hierzu das Chloroformwasserextract des Pancreas. Dass das aus dem Caseïn entstehende Leucin hierbei durch die aus dem Infus selbst sich bildenden Verdauungsproducte verunreinigt wurde, war für die vorliegenden Zwecke unwesentlich.

Es wurden nunmehr 500 g Nutrose mit 25 g kohlensaurem Natrium und 5 Liter Wasser, welche das Extract von etwa 1500 g Pancreas enthielten, unter Zusatz von 50 ccm 10-procentiger alkoholischer Thymollösung etwa 8 Tage bei 35° stehen gelassen. Meist schied sich hierbei die ganze Menge des Tyrosins, die überhaupt aus dem Caseïn entstehen kann, aus. Aus dem Tyrosin lässt sich unmittelbar oder nach vorherigem Umkrystallisiren aus Ammoniak der salzsaure Tyrosinäthylester darstellen. Er ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol-Aether oder Essigester in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 166°.

Die vom Tyrosin durch Leinwand abfiltrirte Flüssigkeit wird genau mit der zur Neutralisation des kohlensauren Natriums erforderlichen Menge Salzsäure versetzt, eine Zeit lang über freiem Feuer erhitzt und zur Abscheidung eines geringen Niederschlages filtrirt. Beim Eindampfen des Filtrates scheidet sich zuerst Tyrosin ab in

Fällen, in denen die Abscheidung desselben nicht schon vorher vollständig erfolgt war. Es lässt sich durch Erwärmen mit Wasser von anhaftendem Leucin befreien. Bei weiterem Einengen scheidet sich die Hauptmenge des Leucins körnig krystallinisch aus. Es wird, nachdem die Abscheidung in der Kälte möglichst vollständig erfolgt ist, auf einem Leinwandtuche gesammelt, abgepresst, mit wenig Wasser, dann zuerst mit 75-procentigem, weiter mit 94-procentigem Alkohol gewaschen.

Nach der bisher üblichen Weise versuchte man aus dem Rohleucin durch Fällung mit Kupferhydrat oder essigsaurem Kupfer reines Leucin zu gewinnen. Die Abscheidung unlöslicher Kupferverbindungen gelingt stets, wenn man die auf Grund einer Stickstoffbestimmung berechneten Mengen frisch gefällten Kupferhydroxyds unter Einleiten von Dampf in die Leucinlösung einträgt oder die concentrirte Leucinlösung heiss mit heiss gesättigter Kupferacetatlösung versetzt. Die Fällung des Leucins ist aber nur sehr unvollständig; ausserdem enthält der Kupferniederschlag stets ein Gemenge von mehreren Amidosäuren, aus denen erst durch erneute Fällung mit Kupfer oder Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Alkohol und ähnlichem unter erheblichen Verlusten reines Leucin gewonnen werden kann.

Zweckmässiger erwies sich das folgende Verfahren:

Das Rohleucin wird in verdünnter Salzsäure (auf 1 Atom Stickstoff ein Molekül Salzsäure) gelöst, auf dem Wasserbade eingeengt und dann in eine Kältemischung gestellt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei, der auf einem mit einer Kältemischung umgebenen Trichter (Plantamon'scher Trichter, mit Watte umhüllt) abgesaugt wird. Er wird noch einmal in wenig Wasser gelöst, wieder in der Kälte auskrystallisirt, abgesaugt und auf Thonplatten ausgebreitet; man erhält eine weisse, feste Krystallmasse, die in ihrer Hauptmenge aus salzsaurem Leucin besteht. Zur Gewinnung eines reinen Präparates benutzte ich, einer Anregung von A. Liebrecht folgend, die Darstellung des salzsauren Leucin-Aethylesters. Das salzsaure Leucin wird entweder in absolutem Alkohol unter Einleiten von Salzsäuregas oder besser nach E. Fischer durch Kochen mit 3—4 pCt. Salzsäure enthaltendem Alkohol verestert. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt ein Syrup, der sehr bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Er wird soweit als möglich abgesaugt, auf Thonplatten ausgebreitet und einige Tage über Kaliumhydroxyd stehen gelassen. Die Masse wird farblos, trocken, leicht zerreiblich.

Der über Schwefelsäure getrocknete salzsaure Methylester des Leucins lässt sich besonders unter Benutzung von Kälte leicht aus einem siedenden Gemisch von Essigester und Ligroïn umkrystallisiren. Er krystallisirt in langen, schmalen Prismen und hat nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 134°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO_2Cl$.

Procente: C 49.10, H 9.21, N 7.16.

Gef. » » 49.06, 49.37, » 9.22, 9.31, » 7.29.

In 5-proc., absolut alkoholischer Lösung betrug das Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D + 18.4^0.$$

Erhitzt man die wässrige Lösung des activen, salzsauren Leucinäthylesters oder direct das rechtsdrehende salzsaure Leucin 2—3 Tage im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200°, so sinkt das Drehungsvermögen auf ein Minimum, und es hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung ein salzsaures Leucin, welches einen inactiven salzsauren Leucinäthylester vom Schmp. 112° liefert. Derselbe erwies sich als identisch mit einem Leucin, das aus käuflichem Valeraldehyd (Isovaleraldehyd?) dargestellt war. Der Valeraldehyd siedete bei 92—95° und drehte in 2-Decimeterrohr $\alpha + 38'$.

Die dem Leucin entsprechende Leucinsäure[1]) wurde aus dem Rohleucin dargestellt. Das Leucin wurde in etwa 1 Molekül stark verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit der wässrigen Lösung von etwa 1 Molekül Natriumnitrit allmählig in der Kälte versetzt. Die Lösung blieb solange stehen, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hatte. Etwa überschüssige salpetrige Säure wurde durch Zusatz von Harnstoff entfernt; dann wurde neutralisirt, eingedampft und mit Alkohol extrahirt. Der Alkoholextract wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Der Aetherextract wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt und mit einer conc. Lösung von essigsaurem Kupfer gefällt. Der Niederschlag, der die Oxysäure enthielt, wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Salzsäure gelöst; die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Rückstand, der beim Stehen über Schwefelsäure allmählig krystallinisch erstarrte. Er wurde in wenig alkoholfreiem Aether gelöst und mit Petroleumäther versetzt. Es krystallisirt die Oxysäure aus. Sie schmolz zunächst unscharf bei 65°. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmolz sie constant bei 78°.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_3$.

Procente: C 53.78, H 9.09.

Gef. » » 53.87, » 9.06.

Die aus dem bei der Pancreasverdauung entstehenden Leucin erhaltene Leucinsäure drehte

$$[\alpha]_D - 7.6^0.$$

Die inactive Leucinsäure, welche aus inactivem Leucin dargestellt worden war, schmolz bei 74°.

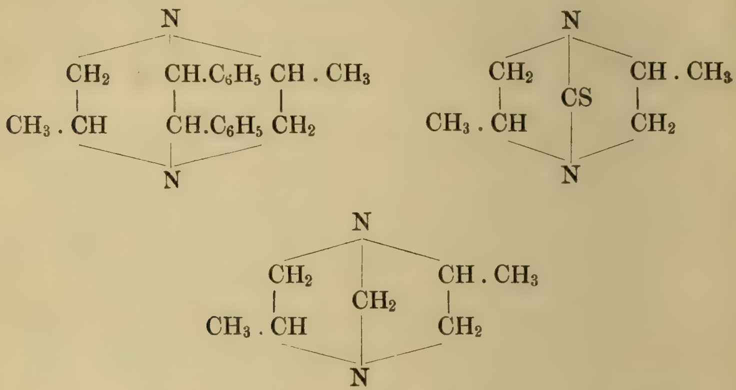
---

[1]) Vergl. B. Gmelin, Z. f. physiol. Chem. 18, 21 und E. Schulze und A. Likiernik, ebenda 17, 512.

358. Franz Feist: Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Den unter gleichem Titel soeben erschienenen Studien Ladenburg's [1]) kann ich hinzufügen, dass ich bereits 1895 versuchte, die *trans*-Form des 2.5-Dimethylpiperazins [2]), dessen Bitartrat als »Lycetol« im Handel ist, mit Schwefelkohlenstoff, Phosgen, Formaldehyd, Benzaldehyd, Stilbenbromid zu Verbindungen mit in sich symmetrisch gebauter Parabrücke zu condensiren; z. B. zu



u. s. w., worin die drei Valenzen der zwei in gleichem Sinne asymmetrischen Stickstoffatome durch die Ringbildung räumlich festgelegt wären. Eine ev. Spaltung derselben in optisch-active Verbindungen hätte bewiesen, dass auch asymmetrische Stickstoffatome allein optische Isomerie bedingen können. Es gelang dies jedoch auch mir nicht. Auch Aethylenjodid und -bromid wirken nicht derartig. Ersteres zerfiel einfach in Aethylen und Jod, letzteres lieferte hauptsächlich das Bromhydrat der Lycetolbase. Mit Schwefelkohlenstoff entsteht in alkoholischer Lösung der Base das Bisdithiocarbamat derselben als weisser pulveriger Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_6H_{14}N_2(CS_2)_2$.

Procente: N 13.86.

Gef. » » 13.94.

Es schmilzt bei 205°, sublimirt schon stark bei 190° und spaltet in der Hitze, ebenso beim Kochen mit Alkohol oder alkalischer Bleilösung nur spurenweise Schwefelwasserstoff ab. Gelbes Quecksilberoxyd wirkt beim Schütteln nicht ein. Durch Salzbildung dieser Verbindung mit Aethylendiamin(hydrat) sollte eine zwar complicirte,

[1]) Diese Berichte 30, 1586. [2]) Stoehr, Journ. prakt. Chem. 47.

doch in sich symmetrische Brücke zwischen den Stickstoffatomen geschlagen werden:

$$\begin{array}{l} S-CS-N\!<\!\begin{array}{l}CH(CH_3).CH_2\\ CH_2-(CH_3)CH\end{array}\!>\!N.CS.S \quad , \\ NH_3 \text{———} CH_2 \text{————} CH_2 \text{————} NH_3 \end{array}$$

indessen ist kein gut krystallisirtes Salz erhältlich. Das von Stoehr[1]) beschriebene Dinitrosamin, $C_6H_{12}N_2(NO)_2$, des 2.5-Dimethylpiperazins sollte durch Reduction mit Aluminiumamalgam oder mit Zinkstaub und Wasser (Zusatz von etwas Salmiak) in die Hydroxylaminverbindung, $C_6H_{12}N_2(NH.OH)_2$, eventuell ein inneres Anhydrid derselben, übergeführt werden, blieb aber unverändert; höchstens war das bereits bekannte[2]) Dihydrazinderivat, $C_6H_{12}N_2(NH_2)_2$, in Spuren entstanden, da das Reactionsproduct Fehling'sche Lösung reducirte.

Das entsprechende Dinitramin, $C_6H_{12}N_2(NO_2)_2$, konnte nicht, wie nach Bamberger's analogen Versuchen zu erwarten war, durch Stehenlassen des Dimethylpiperazinnitrats mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid (ca. 40 Tage) erhalten werden, sondern merkwürdiger Weise entstand obiges Dinitrosamin, das sich nach Zerstörung des Anhydrids und Neutralisiren mit Soda krystallinisch abschied und aus Aether in langen Nadeln krystallisirte. Schmp. 173°. Es gab die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2(NO)_2$.

	Procente:	N	32.55.
Gef.	»	»	32.50.

Zürich, Polytechnikum.

359. O. Hesse: Ueber Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 6. August.)

Da meine S. 366 dieses Jahrgangs der Berichte in Aussicht gestellte ausführliche Mittheilung über Flechtenstoffe voraussichtlich erst nach mehreren Monaten publicirt werden kann, so möchte ich mir erlauben, schon jetzt das Folgende hier mitzutheilen.

Zunächst habe ich auf S. 365 meiner cit. Mittheilung einen Passus richtig zu stellen. Es heisst dort nämlich, das Physcion wurde von mir ausser aus Xanthoria parietina noch aus Gasparrinia elegans = Squamaria elegans, G. murorum und Candelaria concolor gewonnen, in welchen Flechten es frei von anderen krystallisirenden

[1]) Journ. prakt. Chem. 47, 504. [2]) Journ. prakt. Chem. 47, 508.

Stoffen enthalten war, also auch nicht, entgegen der Angabe von Zopf, in Candelaria concolor von Calycin begleitet. Anstatt das erste Mal »Candelaria concolor« muss es heissen Xanthoria candelaria; der gesperrt gedruckte Nachsatz ist zu streichen, denn Zopf hat meines Wissens niemals behauptet, dass er in Candelaria concolor Physcion gefunden habe. Freilich ist auch die Angabe von Zopf[1]), die Candelaria concolor enthalte Calycin, nicht zutreffend, indem diese Flechte nach meinen zahlreichen Beobachtungen ausschliesslich Dipulvinsäure enthält, welche allerdings bei oberflächlicher Untersuchung leicht für Calycin genommen werden kann.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{22}O_9$.

Procente: C 72.24, H 3.68.

Gef. » » 72.54, » 3.94.

Die Dipulvinsäure bildet feine, ziegelrothe, bei 211° schmelzende Nadeln und zeigt etwa die Löslichkeitsverhältnisse wie Calycin. Diese Säure lässt sich indess gut vom Calycin unterscheiden, indem dasselbe durch Alkohol beim mässigen Erwärmen nicht verändert, Dipulvinsäure dagegen in Aethylpulvinsäure übergeführt wird. Sind daher die Mittel, welche zur Extraction dieser Flechte dienen, nicht absolut frei von Alkohol, so erhält man dann neben Dipulvinsäure auch etwas Aethylpulvinsäure, im anderen Falle dagegen nicht.

Ich möchte noch beifügen, dass die Gasparrinia medians (Physcia medians, Amphiloma medians), in welcher Zopf[2]) auch Calycin gefunden haben will, mir ebenfalls kein Calycin lieferte. Der fragliche Körper hat einige Aehnlichkeit mit Rhizocarpinsäure[3]), ist jedoch davon bestimmt verschieden. Fragliche Flechte wurde hier bei Feuerbach auf dem Sonnenberg gesammelt.

Atranorin. Fast gleichzeitig mit meiner Mittheilung erschien eine solche von Zopf[4]), in welcher für das Atranorin, unter Hinweis auf die Annalen der Chemie, 288, 41, ebenfalls die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ angenommen wird, die ich bereits vordem[5]) als richtig erklärt hatte. Was Zopf bewogen hat, die von ihm vormals für das Atranorin befürwortete Formel $C_{20}H_{18}O_9$ zu verlassen, wird von demselben nicht angegeben.

Wird das Atranorin nach Zopf mit Alkohol gekocht oder im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so bildet sich neben einer kleinen Menge rothen Harzes nur Hämatommsäureäthylester (Hämatommsäure nach Zopf). Meine früheren Versuche ergaben von diesem Ester

[1]) Ann. d. Chemie **284**, 126; **295**, 239.

[2]) Ann. d. Chemie **284**, 126.

[3]) Diese Berichte **30**, 363.

[4]) Ann. d. Chemie **295**, 224.

[5]) Neues Handwörterbuch der Chemie **6**, 1121.

50—60 pCt.; was mit dem dazu nicht verbrauchten Rest des Atranorins geschah, konnte nicht sicher ermittelt werden, da die betreffende Mutterlauge nicht hinlänglich berücksichtigt wurde.

Bei der Wiederholung dieser Versuche in grösserem Maassstabe wurden reichlich 50 pCt. von diesem Ester erhalten und ausserdem gegen 60 pCt. eines Gemenges von diesem Körper und Physcianin, aus welchem durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser sofort 38 pCt. reines Physcianin gewonnen werden konnten. Ausser diesen Körpern wurde bei fraglicher Reaction keine weitere Substanz, also auch kein rothes Harz, beobachtet. Das Physcianin wurde, wie aus den früheren Angaben ersichtlich, schon bei der Einwirkung von Methyl- oder Isoamyl-Alkohol auf Atranorin erhalten, jedoch damals auf Grund einer Analyse, welche 62.64 pCt. C und 6.34 pCt. H ergeben hatte[1]), irrthümlich für Methylphysciol gehalten. Die Methoxylbestimmung, sowie die Wiederholung der Analyse, ergaben Folgendes:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_9O_2 . COOCH_3$.

Procente:	C 61.21,	H 6.12,	OCH_3 15.30.	
Gef. »	» 60.86,	» 6.10,	» 15.24.	

Da ausser diesem Ester bei fraglicher Zersetzung nur Hämatommsäureäthylester entsteht, so kann letzterer nur nach $C_8H_7O_3.COOC_2H_5 = C_{11}H_{12}O_5$ zusammengesetzt sein. Die Formel $C_{13}H_{14}O_6$, welche ich früher dafür annahm, war bestimmt durch die Werthe, welche ich bei der Aethoxylbestimmung nach Zeisel's Verfahren erhielt (16.12 u. 16.55 pCt. OC_2H_5; $C_{13}H_{14}O_6$ verl. 16.90, $C_{11}H_{12}O_5$ 20.89 pCt. OC_2H_5); allein es scheint, dass dieses Verfahren in dem vorliegenden Falle keine zuverlässigen Resultate gab[2]). Wie dem auch sein mag, durch die Feststellung des zweiten Zersetzungsproductes als Physcianin, dessen Formel sicher ermittelt ist, ergiebt sich nur $C_{11}H_{12}O_5$ für den Hämatommsäureäthylester. Für das nächstniedrigere Homologe, den Methylester, stimmen schon die früher mitgetheilten Resultate recht gut und im Ganzen weit besser, als zu $C_{12}H_{12}O_6$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_7O_3 . COOCH_3$.

Procente:	C 57.14,	H 4.76,	OCH_3 14.54.	
Gef. »	» 57.42,	» 4.75,	» 14.05, 14.16.	

Das Atranorin ist daher, wie aus allem hervorgeht, der Methylester einer Lactonsäure, deren Lactonbindung bei der Einwirkung von Alkoholen unter gleichzeitiger Zersetzung der Substanz in folgendem

[1]) Anscheinend hat beim Abwägen der Substanz ein Fehler stattgefunden.

[2]) Auch bei einer Reihe synthetisch dargestellter Körper, die 1 bezw. 2 OC_2H_5 enthielten und deren Zusammensetzung genau bekannt war, wurden bei den Aethoxylbestimmungen nach dem Verfahren von Zeisel ganz ungenügende Resultate erhalten.

Sinne aufgehoben wird, wobei X das Radikal des einwirkenden Alkohols bedeutet:

$$C_{17}H_{15}O_6 . COOCH_3 + X.OH = C_3H_9O_2.COOCH_3 + C_8H_7O_3.COOX.$$

Der Hämatommsäure selbst kommt daher die Formel $C_9H_8O_5 = C_8H_7O_3 . COOH$ zu.

Was das Vorkommen des Atranorins in den Flechten betrifft, so habe ich früher darauf hingewiesen, dass die Parmelia perlata, welche ich auf amerikanischen Calisayarinden sammelte, Atranorin enthalte, indem das darin gefundene Parmelin damit identisch ist, wie ich schon an anderem Orte[1]) angab. Ich habe übrigens nachträglich diese Flechte mit einer Probe von Parmelia perlata verglichen, welche mir Hr. Prof. von Ahles zur Verfügung stellte, und sie vollkommen damit übereinstimmend gefunden. Es erweist sich somit die Behauptung von Zopf[2]), wonach meine Flechte durchaus falsch bestimmt sei, als irrthümlich. Allerdings habe ich in der hiesigen Parmelia perlata weder Usninsäure noch Vulpinsäure gefunden, allein das kann noch nicht als Beweis für eine botanische Verschiedenheit beider Flechten gelten. Uebrigens war die Menge von Vulpinsäure, welche die amerikanische P. perlata enthielt, ausserordentlich gering, und es würde daher der Nachweis derselben in der hiesigen Flechte, wenn dieselbe nicht mehr von dieser Säure enthalten sollte, als jene, schon eine beträchtliche Menge von fraglicher Flechte voraussetzen.

Das Atranorin treffen wir übrigens in Gemeinschaft mit Vulpinsäure noch in einer andern Flechte an, nämlich in Evernia vulpina. Aus dieser Flechte wurde das Atranorin schon von Möller und Strecker[3]) erhalten, während Zopf diese Flechte für atranorinfrei erklärte, obgleich dieselbe nach meinen Beobachtungen stets eine relativ grosse Menge Atranorin enthält, welche der der Evernia furfuracea kaum nachstehen dürfte. In letzterer Flechte kommt das Atranorin frei von andern Flechtenstoffen vor; die Angaben von Rochleder und Heldt[4]), wonach diese Flechte Usninsäure enthalten soll, sind daher, wie Zopf ganz richtig bemerkt, irrthümlich. Auch die Parmelia stellaris var. adscendens Th. Fr., welche ich auf Obstbäumen sammelte, enthält nur Atranorin, während dasselbe in P. physodes = P. ceratophylla noch von Caprarsäure, Physodsäure und einer amorphen Flechtensäure begleitet wird.

Caperin und Caperidin. Meiner frühern Mittheilung habe ich nachzutragen, dass diese beiden Stoffe in der auf Eichen ge-

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie 6, 1121.

[2]) Ann. d. Chemie 295, 281, 299.

[3]) Ann. d. Chemie 113, 77.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [I] 39, 363.

wachsenen Parmelia caperata angetroffen wurden, während die auf Obstbäumen und Granitfelsen gewachsene Flechte frei davon war.

Caprarsäure. Aus Parm. caperata der verschiedensten Provenienz wurde ausser Usninsäure und Caperatsäure noch eine Säure, die Caprarsäure, erhalten, deren Eigenthümlichkeit erst bei der inzwischen erfolgten vergleichenden Untersuchung von Cetraria islandica festgestellt werden konnte.

Die Caprarsäure bildet kleine weisse Nadeln, welche sich schwer in Aether, Alkohol und Aceton lösen, etwas leichter in heissem Eisessig und leicht in Kalium-Mono- und -dicarbonat. Gegen 240° beginnt sie sich zu bräunen und wird gegen 260° schwarz, ohne zu schmelzen. Sie schmeckt kratzend bitter. Ihre verdünnte alkoholische Lösung wird auf Zusatz von wenig Eisenchlorid purpur gefärbt, die concentrirte Lösung dagegen dunkelbraunroth. Die Caprarsäure ist nach $C_{24}H_{20}O_{12}$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}O_{12}$.
Procente: C 57.60, H 4.00.
Gef. » » 57.88, 57.98, 57.65, » 4.00, 3.82, 4.26.

Die Caprarsäure ist zweibasisch, enthält keine Alkyloxylgruppe, wird von Essigsäureanhydrid nicht acetylirt, dagegen davon in Anhydrocaprarsäure, $C_{24}H_{18}O_{11}$, übergeführt, welche beim Auflösen in Natriumcarbonat wieder in Caprarsäure übergeht.

Ceratophyllin. Diesen Körper erhielt ich früher[1]) aus Parmelia ceratophylla = P. physodes. Da derselbe in Aether löslich ist, so hoffte ich, wie inzwischen auch Zopf[2]) gethan hat, ihn aus dieser Flechte mittels Aether extrahiren zu können, jedoch vergebens. Der fragliche Aetherauszug lieferte bei seiner Destillation stets einen grünlich-weissen krümlichen Rückstand, welcher neben geringen Mengen einer grünen fettartigen Materie Atranorin, Caprarsäure, Physodsäure und eine noch nicht näher untersuchte, bis jetzt nur amorph erhaltene Flechtensäure enthielt. Zopf erhielt bei seiner Untersuchung grosse Massen von Fett, ferner Atranorin und eine in Alkohol schwer lösliche und eine darin leicht lösliche krystallisirbare Säure. Erstere dürfte Caprarsäure, letztere Physodsäure gewesen sein, jedoch beide noch nicht völlig rein, wie aus dessen Beschreibung derselben hervorgeht.

Was die Physodsäure betrifft, so bildet dieselbe hübsche weisse Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton lösen, ziemlich leicht in Eisessig. Ihre alkoholische Lösung reagirt sauer und färbt sich, wenn sehr verdünnt, auf Zusatz von wenig Eisen-

[1]) Ann. d. Chemie 119, 365.
[2]) Ann. d. Chemie 295, 286.

chlorid grünlich blau, wenn mässig concentrirt, grünlich schwarz. Sie schmilzt bei 190—192° unter Zersetzung, wobei sie schäumt. In verdünnter Natriumcarbonatlösung löst sie sich leicht und ohne Färbung, sehr leicht in verdünnter Natronlauge, jedoch mit schwach gelblicher Farbe, welche aber an der Luft bald in Braungelb übergeht. Mit wenig Chlorkalklösung färbt sich ihre alkoholische Lösung gelb; ein weiterer Zusatz von Chlorkalklösung entfärbt zwar momentan diese Lösung, jedoch wird dieselbe bald röthlichgelb bis dunkelgelb.

Die Physodsäure enthält keine Alkyloxylgruppe. Wird die Säure mit der vierfachen Menge Barythydrat in wässriger Lösung gekocht, so wird aus ihr Kohlensäure abgeschieden, und zwar beträgt diese Menge 1 Mol., bezogen auf die Formel $C_{20}H_{22}O_6$, welche für diese Säure ermittelt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}O_6$.

	Procente:	C 67.03,	H 6.14.
Gef.	»	» 66.66, 66.86,	» 6.19, 6.56.

Diese Formel findet ihre Bestätigung durch die kryoskopische Bestimmung, welche für die Auflösung in Eisessig M = 370 ergab, während die Formel $C_{20}H_{22}O_6$ 358 verlangt.

Wird die Physodsäure mit Wasser, Alkohol oder Sodalösung behandelt, so entsteht kein Ceratophyllin. Das Gleiche ist bei der Caprarsäure und der obengenannten amorphen Flechtensäure der Fall. Es bleibt somit als Quelle für das Ceratophyllin nur das Atranorin übrig. In der That, wenn dieses mit Sodalösung, Wasser oder Alkohol erhitzt wird, so bildet sich in allen Fällen ein Körper, welcher lebhaft an das Ceratophyllin erinnert, nämlich das Physcianin. Ich habe nun diesen Körper mit dem originalen Ceratophyllin verglichen und keinerlei Unterschied zwischen beiden Substanzen bemerken können. Das vorhandene Ceratophyllin besitzt auch keinen bittern Geschmack, sondern einen brennenden Geschmack; es schmilzt nicht bei 147°, sondern bei 141°. Anscheinend beruhen die davon abweichenden früheren Angaben auf graphischen Fehlern. Es sind somit Ceratophyllin, Atrarsäure und Physcianin identische Körper; sie sind Betocrinolcarbonsäuremethylester.

Physodin. Diesen von Gerding[1]) aus Parmelia physodes dargestellten Körper habe ich ebensowenig wie Zopf aus fraglicher Flechte erhalten können. Ich vermuthe, dass das Physodin ein Gemenge von Atranorin und Caprarsäure war. Der Schmelzpunkt und die von Gerding bei der Verbrennung erhaltenen Werthe für Kohlenstoff stimmen zwar nicht mit dieser Annahme, allein die Unlöslichkeit

[1]) Chem. Centralbl. 1856, 684.

des Physodins in Aether und gewöhnlichem Alkohol scheint mir für dasselbe einen höheren Schmelzpunkt, als 125° voraussetzen zu lassen; was ferner die betreffende C-Bestimmung angeht, so muss daran erinnert werden, dass die Caprarsäure in hohem Grade schwer verbrennlich ist.

Nephromin. Bachmann[1]) behauptete, in Nephromium lusitanicum Emodin gefunden zu haben. Diese seltene Flechte, welche ich insbesondere Herrn Dr. A. Zahlbruckner in Wien verdanke, enthält indess kein Emodin, sondern einen nach $C_{16}H_{12}O_6$ zusammengesetzten und von mir Nephromin genannten Körper, welcher in ockerfarbenen, bei 195° schmelzenden, kleinen Nadeln krystallisirt. Das Nephromin löst sich mit blutrother Farbe in Kalilauge, Kalium- und Ammonium-Carbonat, zersetzt sich aber rasch in diesen Lösungen, wenn Luft darauf einwirkt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_6$.

Procente: C 64.00, H 4.00.

Gef. » » 63.68, » 4.03.

Das Nephromin steht vermuthlich in derselben Beziehung zu dem Physcion, dem in Xanthoria parietina, X. candelaria, X. lychnea, Gasparrinia elegans, G. murorum, G. decipiens und wohl in noch andern Flechten vorkommenden Flechtenstoff, wie das Emodin zu der Chrysophansäure.

---

360. Wilhelm Euler: Ueber eine Synthese und die Constitution des Isoprens.

(Eingegangen am 11. August.)

Im Jahre 1885 hatten Ciamician und Magnaghi[2]) beobachtet, dass das Dimethylpyrrolidylammoniumjodid, welches sich leicht aus Pyrrolidin durch Behandeln mit Methyljodid bereiten lässt, bei der Destillation mit festem Aetzkali eine Zersetzung erleidet, die mit der von A. W. von Hofmann[3]) für das Dimethylpiperylammoniumhydrat beschriebenen die grösste Aehnlichkeit hat. Die hierbei entstandene Base, $C_4H_7N(CH_3)_2$, führten sie durch abermalige Behandlung mit Methyljodid in Trimethylpyrrolidylammoniumjodid über, welches bei nunmehriger Destillation mit festem Kalihydrat, neben Jodkalium und

---

[1]) Berichte d. deutsch. botan. Gesellsch. 5, 192.

[2]) Gazetta chim. 15, 485; diese Berichte 18, 2080.

[3]) Diese Berichte 14, 659.

Wasser, Trimethylamin und einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff C_4H_6 lieferte, den die genannten Forscher mit dem auf den verschiedensten Wegen erhaltenen, unter den Namen Crotonylen, Butin, Erythren beschriebenen, aber ein und denselben Körper repräsentirenden Kohlenwasserstoff identificirten, sodass ihm die Constitution des Divinyls, $CH_2:CH.CH:CH_2$, zukommen muss und der Reactionsverlauf sich durch folgendes Schema veranschaulichen lässt:

$$C_4H_7N(CH_3)_3J + KOH = C_4H_6 + N(CH_3)_3 + KJ + H_2O.$$

Es war daher anzunehmen, dass man ausgehend von dem bereits bekannten β-Methylpyrrolidin[1]) bei entsprechender Behandlung schliesslich zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel des β-Methyldivinyls, $CH_2:C(CH_3).CH:CH_2$, gelangen musste, der insofern ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürfte, als die demselben zukommende molekulare Structur nach allen bis jetzt erhaltenen Daten auch dem Isopren zuzuertheilen ist.

Die in diesem Sinne ausgeführten Versuche haben die oben erörterten Voraussetzungen vollauf bestätigt und sollen einstweilen in Form einer kurzen Notiz mitgetheilt werden, um in allernächster Zeit in einer ausführlicheren Abhandlung veröffentlicht zu werden.

Das durch Einwirkung von Methyljodid auf β-Methylpyrrolidin erhaltene, in schönen farblosen Nädelchen krystallisirende β-Methyl-*N*-dimethylpyrrolidylammoniumjodid, für welches die damit ausgeführten Elementaranalysen und Halogenbestimmungen auf die Formel $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$ stimmende Werthe ergaben, lieferte bei der Destillation mit festem Kalihydrat eine Base, die direct wieder mit Methyljodid behandelt und in Methyl-*N*-trimethylpyrrolidylammoniumjodid, $C_5H_9N(CH_3)_3J$, dessen Zusammensetzung die Analysen bestätigten, übergeführt wurde.

Bei Destillation dieser letzteren Verbindung, die eine weisse, krystallinische, äusserst zerfliessliche Masse darstellt, mit festem Kaliumhydroxyd trat die erwartete Spaltung ein, indem sich neben Jodkalium und Wasser zwei leichtflüchtige Producte bildeten, von denen das eine in wässriger Salzsäure aufgenommen und dann in Form des Chloroplatinates und Chloraurates analysirt und als Trimethylamin charakterisirt wurde. Die andere ölige, beim Destilliren zwischen 33—39° übergegangene Verbindung zeigte die Eigenschaften eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, der bei der Einwirkung von unterchloriger Säure ein weisses, in feinen, warzenförmig gruppirten Nädelchen krystallisirendes Product lieferte, welches durch die Elementaranalyse als $C_5H_{10}O_2Cl_2$ erkannt wurde und bei 80—81° schmolz.

---

[1]) H. Oldach, diese Berichte 20, 1654.

Es war demnach das so erhaltene Additionsproduct als das Dichlorhydrin eines zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffes C_5H_8 aufzufassen, welch' letzterem nach seiner Entstehungsweise die Constitution des β-Methyldivinyls, $CH_2 : C(CH_3) . CH : CH_2$, zweifellos zukommt. Eine Vergleichung des Dichlorhydrins mit dem Unterchlorigsäureadditionsproduct $C_5H_{10}O_2Cl_2$, welches zuerst Mokiewsky[1]) bei Anlagerung von unterchloriger Säure an Isopren erhalten hatte, ergab bezüglich des Schmelzpunktes sowie der anderen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung, sodass der als Isopren bezeichnete Kohlenwasserstoff C_5H_8 mit dem synthetisch erhaltenen identisch sein musste und als β-Methyldivinyl aufzufassen ist.

I. Chemisches Universitäts-Laboratorium in Leipzig.

---

361. C. Paal und F. Härtel: Ueber einige Derivate des Diacet- und Dibenzoyl-bernsteinsäureesters.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. August.)

Durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters entsteht, wie F. Just[2]) vor längerer Zeit gezeigt hat, Diacetylfumarsäureester:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO . CNa . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . CO . CNa . CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2J = 2NaJ + \begin{matrix} CH_3 . CO . C . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . CO . C . CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

Wir haben diesen Ester nach den Angaben von Just dargestellt in der Absicht, durch Verseifung des Esters zur freien Diacetylfumarsäure zu gelangen, die in ihrer Eigenschaft als ungesättigte γ-Diketonsäure uns einer näheren Untersuchung werth schien. Leider scheiterten bisher alle Versuche, den Ester in glatter Weise zu verseifen. Die Entstehung des Diacetylfumarsäureesters aus der Natriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters liess die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen erscheinen, durch Einwirkung von Säurechloriden auf die genannte Natriumverbindung zu Tetraketonsäureestern zu gelangen, wenn auch zu erwarten war, dass diese Reaction, wie bei der Bildung des Diacetfumarsäureesters, nur zum geringsten Theil in der vermutheten Weise verlaufen würde:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO . CNa . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . CO . CNa . CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2R . COCl$$

$$= \begin{matrix} CH_3 . CO . C(CO . R) . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . CO . C(CO . R) . CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2NaCl.$$

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895, No. 101. [2]) Diese Berichte 18, 2636.

Wir liessen auf Natriumdiacetbernsteinsäureester Benzoylchlorid einwirken und erhielten allerdings in mässiger Ausbeute eine krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung eines Diacetdibenzoylbernsteinsäureesters. Die nähere Untersuchung ergab aber, dass hier kein Tetraketonester, sondern Bis-Benzoyloxycrotonsäureester entstanden war.

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(ONa) : C . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . C(ONa) : \dot{C} . CO_2C_2H_5 \end{array} + 2C_6H_5.COCl$$

$$= 2NaCl + \begin{array}{l} CH_3 . C(O . COC_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . C(O . COC_6H_5) : \dot{C} . CO_2C_2H_5 \end{array}.$$

Der Nachweis, dass in der That der Process gemäss der vorstehenden Gleichung vor sich gegangen war, ergab sich aus dem Verhalten des neuen Esters gegen alkoholisches Kali und Natriumalkoholat. Claisen[1]) hat die Regel aufgestellt, dass, wenn an ein Kohlenstoffatom zwei Acylreste gebunden sind, beim Behandeln mit Alkali stets die negativere Acylgruppe abgespalten wird. Wäre der Ester das gesuchte Tetraketonderivat, so hätte sich bei der Verseifung Essigsäure abspalten müssen. In der That erhält man aber durch Einwirkung von alkoholischem Kali Benzoësäure.

Wendet man die berechnete Menge Natriumalkoholat an, so spaltet sich die Verbindung in Natriumdiacetbernsteinsäureester und Aethylbenzoat:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(O . COC_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . C(O . CO.C_6H_5) : \dot{C} . CO_2C_2H_5 \end{array} + 2Na.OC_2H_5 =$$

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(ONa) : C . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . C(ONa) : \dot{C} . CO_2C_2H_5 \end{array} + 2C_6H_5CO . OC_2H_5.$$

Auch die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, alkoholischem Ammoniak und Phenylhydrazin stattfindenden Spaltungen (s. u.) erklären sich leicht unter der Annahme, dass die eingeführten Benzoylreste an Sauerstoff gebunden sind.

Nachdem unsere Versuche beim Diacetbernsteinsäureester nicht den gewünschten Erfolg hatten, wurden sie auf den Dibenzoylbernsteinsäureester übertragen. Durch Behandlung der Natriumverbindung dieses Esters mit Acetyl- und Benzoyl-Chlorid bekamen wir zwei Verbindungen, die sich chemisch wie der vorstehend er-

---

[1]) Ann. d. Chem. **291**, 48.

wähnte Bis-Benzoyloxycrotonsäureester verhalten und die demnach als Bis-Phenylacetoxyacrylsäureester:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C(O . COCH_3) : C . CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 . C(O . COCH_3) : C . CO_2C_2H_5 \end{array}$$

und Bis-Phenylbenzoyloxyacrylsäureester:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C(O . COC_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 . C(O . COC_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \end{array}$$

aufzufassen sind.

Mit Rücksicht auf die inzwischen erschienenen Mittheilungen von L. Knorr[1]) haben wir diese Versuche abgebrochen und uns nur mit dem Verhalten des Natriumdibenzoylbernsteinesters gegen Jod beschäftigt, wobei wir den noch nicht bekannten Dibenzoylfumarsäureäthylester:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . C . CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 . CO . C . CO_2C_2H_5 \end{array}$$

erhielten, der in weit besserer Ausbeute, als der analog constituirte Diacetfumarsäureester entsteht.

Die Verseifung des neuen Esters nimmt einen ziemlich complicirten Verlauf. Neben viel öligen Producten entstehen zwei krystallisirende Säuren, von denen die schwerer lösliche und höher schmelzende in reiner Form gewonnen wurde. Wir vermutheten in ihr die Dibenzoylfumarsäure; die Analyse ergab jedoch Zahlen, welche einer um 1 Mol. Wasser reicheren Säure entsprechen. Wir glauben annehmen zu dürfen, dass hier derselbe Vorgang stattgefunden hat, wie beim Uebergang von Fumar- in Aepfel-Säure. Die neue Säure, die aus Mangel an Material — sie entsteht nur in sehr geringer Menge — noch nicht näher untersucht werden konnte, wäre daher als Dibenzoyläpfelsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO . CH . CO_2H \\ C_6H_5CO . C(OH) . CO_2H \end{array}$$

anzusehen.

Ob die Anlagerung des Wassers an die Dibenzoylfumarsäure während der Verseifung oder nachträglich durch die Wirkung der freien Mineralsäure vor sich gegangen ist, konnte noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden, doch scheint uns erstere Annahme mehr Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

Diacetfumarsäureester, $\begin{array}{l} CH_3CO . C . CO_2C_2H_5 \\ CH_3CO . C . CO_2C_2H_5 \end{array}$.

Die Darstellung des Esters geschah nach den Angaben von Just (l. c.) durch Einwirkung der berechneten Menge Jod in ätherischer

[1]) Ann. d. Chem. **293**, 70.

Lösung auf das in trockenem Aether suspendirte Natriumsalz des Diacetbernsteinsäureesters. Das Reactionsproduct bildete eine öldurchtränkte Krystallmasse, die durch Aufstreichen auf porösen Thon und Umkrystallisiren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen, bei 95—96° schmelzenden Nadeln in einer Ausbeute von 5—10 pCt. der theoretischen Menge erhalten wurde. Versuche, aus dem Ester die freie Säure darzustellen, sind uns bis jetzt nicht gelungen. Mineralsäuren, wässriges und alkoholisches Kali in der Kälte und in der Wärme bewirkten stets eine fast vollständige Verharzung.

Just (l. c.) erwähnt, dass Phenylhydrazin auf den Ester einwirkt. Wir erwarteten hierbei die Bildung von Pyrazolblau.

Die Substanz wurde mit Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss gemischt, wobei nach kurzer Zeit von selbst Reaction eintrat. Das krystallinisch erstarrte Reactionsproduct stellte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende, weisse, flache Nadeln oder längliche Blättchen vom Schmp. 138° dar, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol in der Wärme leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{22}N_4O_3$.

Procente: N 14.36.

Gef. » » 14.73.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung zweier Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül des Esters nach folgender Gleichung:

$$C_{12}H_{16}O_6 + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_{22}H_{22}N_4O_3 + 2H_2O + C_2H_5.OH.$$

Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Condensationsproduct; die erwartete Bildung von Pyrazolblau blieb jedoch aus.

Bis-Benzoyloxycrotonsäureäther,

$$\begin{array}{l} CH_3.C(O.COC_6H_5):C.CO_2C_2H_5 \\ CH_3.C(O.COC_6H_5):C.CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Zu seiner Darstellung wurde die trockne Natriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters in absolutem Aether suspendirt und die berechnete Menge Benzoylchlorid, in wenig Aether gelöst, hinzugegeben. Nach längerem Stehen ist der Geruch des Chlorids verschwunden. Die durch Waschen mit Wasser von Kochsalz befreite Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers weisse Nadeln, die von einem nach Benzoëester riechenden Oel durchtränkt waren. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bekamen wir den neuen Ester in schönen, weissen, bei 111° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in Ligroïn, mässig in kaltem Alkohol, leichter in Aether lösen. Aus Ligroïn krystallisirt die Substanz in langen, farblosen Nadeln. Sehr verdünntes, wässriges Alkali wirkt erst nach längerer Zeit verseifend auf den Ester ein.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{26}O_8$.

Procente:	C 66.95,	H 5.58.
Gef. »	» 66.54, 66.32, 66.53,	» 5.67, 5.79, 5.85.

Conc. Schwefelsäure spaltet den Ester in Carbopyrotritarsäureester und Benzoësäureanhydrid:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(O . CO\,C_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . C(O . CO\,C_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \end{array}$$

$$= O< \begin{array}{l} H_3C . C = C . CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad\;| \\ H_3C . C = C . CO_2C_2H_5 \end{array} + (C_6H_5 . CO)_2O.$$

Die Spaltung erfolgt leicht durch gelindes Erwärmen des mit conc. Schwefelsäure im Ueberschuss vermischten Esters. Wenn dieser vollständig in Lösung gegangen ist, wird mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Der sich hierbei ölig ausscheidende Carbopyrotritarsäureester lieferte durch Verseifung die freie Säure in feinen, weissen, bei 230^0 schmelzenden Nädelchen. Die wässrige, ammoniakalische Flüssigkeit schied auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Benzoësäure aus.

In ähnlicher Weise zerlegt alkoholisches Ammoniak schon in der Kälte den Bis-Benzoyloxycrotonsäureester in Knorr's $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrroldicarbonsäureester und Benzamid:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 . C(O . CO\,C_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . C(O . CO\,C_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \end{array}\right. + 3\,NH_3$$

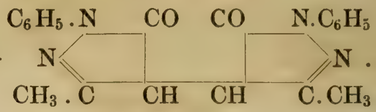
$$= NH< \begin{array}{l} H_3C . C : C . CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ H_3C . C : C . CO_2C_2H_5 \end{array} + 2C_6H_5CO . NH_2 + 2H_2O.$$

Der Ester wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit im verschlossenen Gefäss einen Tag stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des überschüssigen alkoholischen Ammoniaks hinterblieb eine blättrige Krystallmasse, die beim Behandeln mit heissem Wasser schmolz und zum Theil in Lösung ging. Aus der wässrigen Lösung fielen beim Erkalten Blättchen aus, welche bei 130^0 schmolzen, durch Erhitzen mit Alkali in Ammoniak und Benzoësäure gespalten wurden und demnach Benzamid waren. Das in heissem Wasser unlösliche, beim Erkalten erstarrende Oel lieferte nach dem Umkrystallisiren bei 99^0 schmelzende Krystalle des Dimethylpyrroldicarbonesters.

Phenylhydrazin wirkt auf Bis-Benzoyloxycrotonsäureester ein unter Bildung von Bis-Phenylmethylpyrazolon und symmetrischem Benzoylphenylhydrazin:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(O . COC_6H_5) : \dot{C} . CO_2C_2H_5 \\ CH_3 . C(O . COC_6H_5) : \dot{C} . CO_2C_2H_5 \end{array} + 4\,C_6H_5NH . NH_2 = 2\,H_2O$$

$$+ C_2H_5.OH + 2\,C_6H_5NH . NH . COC_6H_5$$

+ 

Zur Darstellung der Spaltungsproducte wurde der Ester mit Phenylhydrazin längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das krystallinisch erstarrte Reactionsproduct wurde behufs Zerlegung in seine beiden Bestandtheile wiederholt mit warmem Alkohol behandelt, welcher nur das Benzoylphenylhydrazin aufnimmt, während ein weisses, krystallinisches Pulver ungelöst bleibt, das durch Waschen mit Aether, Alkohol und Wasser gereinigt, alle Eigenschaften des Knorr'schen Bis-Phenylmethylpyrazolons zeigte.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_2$.

	Procente:	N	16.18.
Gef.	»	»	16.14.

Zur sicheren Identificirung wurde das Pyrazolonderivat durch Oxydation mit salpetriger Säure in Pyrazolblau übergeführt.

Das in die alkoholische Lösung übergegangene Spaltungsproduct wird durch Wasser in gelblichen Flocken gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten die Substanz auf diese Weise in glänzenden, weissen, bei 168° schmelzenden Prismen, die als symmetrisches Benzoylphenylhydrazin erkannt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$.

	Procente:	N	13.20.
Gef.	»	»	13.05.

Die Lösung der Substanz in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd und geht dabei in ein rothes Oel über, das beim Erhitzen verpufft, mit Wasser erhitzt Stickstoff entwickelt und so mit E. Fischer's Benzoyldiazobenzol identificirt werden konnte.

Bis-Phenylacetyloxyacrylsäureester,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C(O . COCH_3) : \dot{C} . CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 . C(O . COCH_3) : \dot{C} . CO_2C_2H_5 \end{array},$$

wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die in Aether suspendirte Natriumverbindung des Dibenzoylbernsteinsäureesters dargestellt. Die Umsetzung vollzieht sich ziemlich rasch unter Entfärbung des gelben Natriumsalzes und Bildung von Chlornatrium.

Die mit Wasser behandelte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten ein gelbes Oel, welches nach längerem Stehen Krystalle des neuen Esters absetzt. Die Substanz krystallisirt aus Al-

kohol in weissen, bei 106° schmelzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in Aether, Alkohol und Benzol lösen. Die Ausbeute ist mässig.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{26}O_8$.

Procente: C 66.95, H 5.88.

Gef. » » 67.30, » 5.94.

Bis-Phenylbenzoyloxyacrylsäureester,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C(O . COC_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 . C(O . COC_6H_5) : C . CO_2C_2H_5 \end{array},$$

wurde wie der vorstehend beschriebene Ester dargestellt. Die Reaction zwischen Benzoylchlorid und dem Natriumbenzoylbernsteinsäureester geht schon in der Kälte vor sich. Das Reactionsproduct bildet eine öldurchtränkte Krystallmasse, die beim Behandeln mit kaltem Alkohol ein weisses Krystallmehl liefert, das durch Krystallisation aus siedendem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 204° erhalten wird. Die Substanz ist in diesem Lösungsmittel schwer löslich, etwas leichter in Aether und Benzol. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{30}O_8$.

Procente: C 73.22, H 5.08.

Gef. » » 72.95. » 5.29.

Dibenzoylfumarsäureester, $$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . C . CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 . CO . C . CO_2C_2H_5 \end{array}.$$

Die Natriumverbindung des Dibenzoylbernsteinsäureesters wurde in trocknem Aether suspendirt und die berechnete Menge Jod, in Aether gelöst, in kleinen Antheilen hinzugegeben. Zur Entfernung des Jodnatriums und geringer Mengen unangegriffenen Jods wurde die ätherische Flüssigkeit mit einer verdünnten wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron geschüttelt und dann die Hauptmenge des Aethers abdestillirt. Aus der concentrirten ätherischen Lösung schieden sich nach einiger Zeit neben öligen Producten grosse, gut ausgebildete, farblose, rechtwinklige Tafeln des neuen Esters aus. Die Substanz wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Der Ester schmilzt scharf bei 75°. Von wässrigem Alkali wird er nur langsam gelöst. Die Ausbeute beträgt bis zu 50 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}O_6$.

Procente: C 69.47, H 5.26.

Gef. » » 69.67, 69.19, » 5.56, 5.38.

Der neue Ester zeigt äusserlich einige Aehnlichkeit mit dem Dibenzoylbernsteinsäureester, doch unterscheidet er sich von diesem scharf durch den constanten Schmelzpunkt 75°, insbesondere aber durch sein chemisches Verhalten. So bewirkt Natriumalkoholat Abscheidung

eines rein weissen Salzes, während es mit dem Ausgangsproduct die intensiv gelb gefärbte Natriumverbindung liefert.

Wird Dibenzoylbernsteinester in Eisessiglösung unter zeitweiligem Zusatz von concentrirtem Ammoniak gekocht, so entsteht der von L. Knorr kürzlich beschriebene Diphenylpyrroldicarbonsäureester[1]), den wir durch Krystallisation aus Alkohol in grossen, farblosen, bei 150—151° schmelzenden Prismen erhielten. Erhitzt man dagegen Dibenzoylfumarsäureester in Eisessiglösung, so scheidet sich auf Zusatz von wässrigem Ammoniak fast augenblicklich in quantitativer Ausbeute eine in feinen, weissen, bei 195° schmelzenden Nadeln krystallisirende, in Alkohol schwer lösliche Substanz ab, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Dibenzoyläpfelsäure, $\begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH . CO_2H \\ C_6H_5 . CO . C(OH) . CO_2H \end{matrix}$.

Dibenzoylfumarsäureester wird durch alkoholisches Kali oder Natron schon in der Kälte rasch verseift. Bei Anwendung von wässrigem Alkali bleibt nach eintägiger Einwirkung noch ein Theil des Esters ungelöst.

Zur Isolirung der Verseifungsproducte wurde die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit behufs Verdunstung des Alkohols einige Zeit sich selbst überlassen und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fällt ein gelbes Oel aus, das sich bald in eine öldurchtränkte Krystallmasse verwandelt. Diese wurde, nachdem sie von anhängender Feuchtigkeit befreit worden war, mit wenig Essigester-Ligroïn behandelt, wobei die schwer lösliche Dibenzoyläpfelsäure ungelöst bleibt. Durch Lösen derselben in heissem Essigester und Zusatz von Ligroïn bis zur beginnenden Trübung wurde die neue Säure in kleinen, weissen, fest an den Gefässwänden haftenden Krystallkörnern erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in feinen, kurzen Nädelchen, die bei 157—158° unter starker Gasentwickelung schmelzen und leicht von heissem Alkohol, Essigester und verdünnter kalter Sodalösung aufgenommen werden. Die Ausbeute ist gering.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_7$.

Procente:	C 63.16,	H 4.09.
Gef. »	» 63.28, 63.57,	» 4.37, 4.41.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 293, 107.

362. L. Vanino und F. Treubert: Zur quantitativen Bestimmung der Quecksilberoxydsalze.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Die allgemein gebräuchliche Methode zur Bestimmung der Quecksilberoxydsalze mittels phosphoriger Säure bedingt bekanntlich ein Stehenlassen von zwölf Stunden. In diesem verhältnissmässig langen Zeitaufwand liegt ein Nachtheil der sonst einwurfsfreien, eleganten Bestimmung.

Wir hielten es daher nicht für überflüssig, uns mit der Aufgabe zu beschäftigen, eine möglichst rasch ausführbare Methode zu ermitteln, und bedienten uns zu diesem Zwecke der in letzterer Zeit zu quantitativen Bestimmungen häufiger benutzten unterphosphorigen Säure.

Die Angaben, die wir von derselben über diesen Gegenstand in der Literatur finden, sind spärlich. Die ersten Mittheilungen, die ohne Widerspruch geblieben sind und in allen späteren Hand- und Lehrbüchern wiederkehren, stammen von H. Rose. Derselbe schreibt in seinem Handbuch der analytischen Chemie (1851): »In einer Quecksilberchloridlösung, zu welcher man unterphosphorige Säure hinzugefügt hat, wird, wenn man viel von der unterphosphorigen Säure oder den Salzen derselben zugesetzt hat, metallisches Quecksilber gefällt, im entgegengesetzten Falle indessen, bei einem grossen Ueberschusse des Quecksilberchlorids, bildet sich nur Quecksilberchlorür. Dieses fällt langsam und erst nach mehreren Tagen ist die Fällung vollendet. Erwärmung beschleunigt dieselbe.« Ein einfacher, qualitativer Versuch belehrt uns, dass die Rose'schen Angaben mit den thatsächlichen Vorgängen nicht vollkommen übereinstimmen.

Quecksilberchlorid und unterphosphorige Säure bilden in allen Verhältnissen zunächst Calomel, welches je nach den Bedingungen früher oder später in metallisches Quecksilber übergeht. Weitere methodisch angestellte Versuche, die zur genaueren Prüfung der angeführten Rose'schen Sätze ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate. Versetzt man 1 ccm einer 6-procentigen Lösung mit 2 Tropfen käuflicher unterphosphoriger Säure vom spec. Gewicht 1.15, so tritt eine unvollständige Abscheidung von Calomel ein, fügt man dagegen 4 Tropfen des Reagenzes hinzu, so erfolgt in wenigen Minuten eine vollständige Fällung des Chlorides als Chlorür, wie eine Prüfung des Filtrates ergab. Bei grösserem Säurezusatz tritt in sehr kurzer Zeit, insbesondere wenn man denselben rasch hinzufügt, eine Abscheidung von elementarem Quecksilber ein. Die überraschende Leichtigkeit, mit welcher sich Quecksilberchlorid mit unterphosphoriger Säure in

Calomel überführen lässt, veranlasste uns, die Bedingungen festzustellen, welche eine quantitative Bestimmung ermöglichen. Zu diesem Zwecke versetzten wir eine Sublimatlösung, welche im Liter 6.639 g feste Substanz enthielt, successive unter kreisender Bewegung mit einer Lösung von unterphosphoriger Säure. Nach dem Absitzen des Niederschlags wurde derselbe filtrirt und im Uebrigen wie bei der Bestimmung mittels phosphoriger Säure verfahren.

Quantitative Belege.

angewandt	gefunden	berechnet	Theorie Hg
10 ccm = 0.6639 $HgCl_2$ = 0.5770 $HgCl$	0.5779	73.91	73.80 pCt.
10 » = 0.6639 » = 0.5770 »	0.5783	73.96	73.80 »

Die beiliegenden Resultate zeigen befriedigende Zahlen und beweisen, dass eine quantitative Bestimmung möglich ist. Allein bei dieser Art von Ausführung zeigt sich der Uebelstand, dass der Niederschlag besonders bei Gegenwart des geringsten Ueberschusses von unterphosphoriger Säure Quecksilber abscheidet.

Wir haben nun nach zahlreichen Versuchen gefunden, dass diesem vorerwähnten Uebelstande leicht abgeholfen werden kann, wenn man die Reaction bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd vornimmt.

Lässt man nämlich auf eine mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte Chloridlösung unterphosphorige Säure einwirken, so scheidet sich ebenfalls in kürzester Zeit sämmtliches Quecksilber als Chlorür ab und dieses erweist sich selbst bei einem geringen Ueberschuss der Säure als beständig. Diese Reaction empfiehlt sich daher zur quantitativen Bestimmung besser, als die erstere.

Zur praktischen Ausführung der Methode versetzt man die Quecksilberoxydsalzlösung mit Wasserstoffsuperoxyd und lässt in dieselbe vorsichtig unterphosphorige Säure einlaufen. Der sich sofort bildende Niederschlag wird nach dem vollständigen Absitzen auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältigst bis zur neutralen Reaction der ablaufenden Flüssigkeit ausgewaschen und bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet.

Wir theilen im Nachstehenden die Resultate unserer Untersuchungen mit.

10 ccm der gebrauchten Chloridlösung enthielten ebenfalls wie bei den ersteren Untersuchungen 0.6639 g $HgCl_2$ = 0.577 g $HgCl$.

angewandt	gefunden	berechnet	Theorie Hg
0.6639 $HgCl_2$ = 0.577 $HgCl$	0.5775 $HgCl$ = 0.6646 $HgCl_2$	73.87	73.80 pCt.
0.6639 » = 0.577 »	0.5779 » = 0.6650 »	73.93	73.80 »
0.6639 » = 0.577 »	0.5770 » = 0.6640 »	73.80	73.80 »
0.6639 » = 0.577 »	0.5779 » = 0.6650 »	73.93	73.80 »
0.6639 » = 0.577 »	0.5771 » = 0.6641 »	73.82	73.80 »
0.6639 » = 0.577 »	0.5783 » = 0.6655 »	73.98	73.80 »

Eine weitere Lösung enthielt 0.13546 $HgCl_2$ = 0.11775 HgCl in 10 ccm.

	angewandt	gefunden	berechnet	Theorie
1)	0.13546 $HgCl_2$	0.13543	73.84 Hg	73.80 pCt.
2)	0.13546 »	0.13581	73.99 »	73.80 »

Die Brauchbarkeit der Methode ist durch vorstehende Resultate genügend bewiesen. Der Vortheil derselben liegt in der verhältnissmässig raschen Ausführbarkeit gegenüber den bisher üblichen Bestimmungen mittels phosphoriger Säure. Beachtenswerth ist, dass bei einer Quecksilbernitratlösung ein grösserer Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nöthig ist. Eine Nitratlösung von ungefähr 6 pCt. bedarf für 10 ccm ungefähr 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd, während eine gleich procentige Chloridlösung nur 10 ccm nöthig hat.

---

363. L. Vanino: Ueber das Verhalten der durch unterphosphorige Säure gefällten Elemente gegen Wasserstoffsuperoxyd und über die Anwendbarkeit der Reaction zum qualitativen Nachweis von Arsen, Antimon und Wismuth bei Gegenwart von Edelmetallen.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Ich habe im Laufe der vorerwähnten Reaction die Beobachtung gemacht, dass die durch unterphosphorige Säure abgeschiedenen Elemente theilweise wiederum durch Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebracht werden können. So lösen sich glatt Kupfer, Arsen, Antimon, Wismuth, während Silber, Gold, Ruthenium, Palladium, Osmium und auch das von Vielen zu den Edelmetallen gerechnete Quecksilber ungelöst zurückbleiben.

Diese Reaction gestattet nun eine Trennung der sogen. Edelmetalle von den übrigen gegen unterphosphorige Säure reactionsfähigen Elementen sowohl in qualitativer wie auch in vielen Fällen in quantitativer Beziehung. Indem ich mir die Anwendung dieser Reaction vorbehalte, möchte ich gleich jetzt auf eine praktische Methode zum Nachweis des Arsens, Antimons und Wismuths bei Gegenwart von Edelmetallen mittels dieser Reaction hin-

weisen. In der Literatur finden wir über das Verhalten der unterphosphorigen Säure gegen Arsen einige Angaben.

Gmelin-Kraut erwähnt in seinem Handbuch, II, 671, dass Arsen beim Kochen durch obenerwähntes Reagens abgeschieden wird. Engel[1]) gründet darauf ein Verfahren zur Darstellung arsenfreier Salzsäure, Looff[2]) giebt der unterphosphorigen Säure zur Prüfung der Arzneimittel auf Arsen vor der Zinnchlorürlösung den Vorzug, weil erstere die Reaction schärfer und die Färbung schneller zur Anschauung bringt, und endlich J. Thiele[3]) benutzt dieselbe zum eleganten Nachweis der Arsens, Antimons und Wismuths in salzsaurer Lösung und bezeichnet bei dieser Reaction neben Kupfer, welches übrigens in sehr concentrirter Lösung nur bei einem starken Ueberschuss von unterphosphoriger Säure in Betracht kommen kann, die Edelmetalle als störend. In dem Wasserstoffsuperoxyd besitzen wir nun ein Mittel, auch bei Gegenwart dieser Arsen, Antimon und Wismuth mit Sicherheit nachzuweisen. Giebt man nämlich zu einer stark sauren Lösung, welche Arsen, Antimon, Wismuth und Gold enthält, unterphosphorige Säure, so scheiden sich in kurzer Zeit beim Erwärmen sämmtliche Elemente als solche ab. Fügt man nun käufliches Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so löst sich Arsen und Antimon glatt auf, während Gold zurückbleibt. Im Filtrate lassen sich dann die übrigen vorhandenen Elemente nachweisen, indem man dasselbe erwärmt. In kurzer Zeit scheidet sich das braune Arsen ab, während erst nach längerem Kochen die Abscheidung des schwarzgrauen Antimons bezw. Wismuths erfolgt. Ein erneuter Zusatz von unterphosphoriger Säure ist empfehlenswerth, weil dadurch die Abscheidung wesentlich beschleunigt wird.

Auf ganz gleiche Weise lässt sich diese Reaction auch bei Gegenwart von Quecksilber, Ruthenium, Palladium und Osmium ausführen; Platin, Iridium und Rhodium werden durch unterphosphorige Säure nicht abgeschieden. Letztere lassen sich daher von ersteren durch genanntes Reagens trennen.

Hat man nun z. B. eine Lösung von Arsen, Antimon, Gold und Platin, so bewerkstelligt man in der Weise die Trennung, dass man die salzsaure Lösung mit unterphosphoriger Säure kocht, wodurch sämmtliche genannten Elemente mit Ausnahme von Platin abgeschieden werden. Die Trennung der ersteren erfolgt durch Wasserstoffsuperoxyd, während man das im Filtrat vorhandene Platin elektrolytisch aus demselben abscheidet, eine Reaction, die durch die Gegenwart der unterphosphorigen Säure sehr begünstigt wird.

---

[1]) Engel, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 13.

[2]) Looff, Pharm. Centralhalle 1890, 699.

[3]) J. Thiele, Ann. d. Chem. 265, 55.

Noch bemerken möchte ich, dass die Abscheidung der Edelmetalle Gold und Silber und Quecksilber schon in kürzester Zeit in der Kälte erfolgt, während die Ausscheidung der übrigen Elemente meist nur in der Wärme vor sich geht.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

---

364. L. Vanino: Ueber Acylsuperoxyde.

[III. Mittheilung über organische Superoxyde.]

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

Anschliessend an die früheren Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit meinem hochverehrten Lehrer v. Pechmann[1]) und Dr. Eduard Thiele[2]) ausführte, schien es mir von Interesse, das Verhalten der Superoxyde gegen verschiedene Agentien weiter zu verfolgen und das Studium auch auf das Nitroproduct des Benzoylsuperoxydes auszudehnen.

Benzoylsuperoxyd.

Die Eigenschaften des Körpers sind bereits in früheren Abhandlungen beschrieben worden. Ich habe denselben hinzuzufügen, dass derselbe wie Chlorkalk riecht und in fast allen üblichen Solventien, so auch in Wasser, löslich ist. Kocht man ihn längere Zeit mit vorerwähntem Lösungsmittel, so tritt theilweise Verharzung ein unter Verflüchtigung der unveränderten Substanz. Interessant ist die Beständigkeit gegen concentrirte Salzsäure. Behandelt man Benzoylsuperoxyd mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19, so findet selbst bei einer Temperatur von 120° und erhöhtem Druck keine Reaction statt, erst bei höherer Temperatur zersetzt sich das Peroxyd unter Kohleabscheidung. Wie vorauszusehen, blieb auch die Flusssäure ohne jegliche Einwirkung, während Brom- und Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Brom bezw. Jod reagiren. Stürmisch verläuft letztere Reaction beim Erwärmen. Formaldehyd reducirt ebenfalls in alkalischer Lösung unter Entwickelung von Kohlensäure; Cyankalium, mit trocknem Benzoylsuperoxyd erhitzt, detonirt. Auffallend beständig erweist sich das Peroxyd gegen Zink und Salzsäure, sowie gegen Natriumamalgam in der Kälte. In beiden Fällen verläuft die Reaction äusserst träge.

---

[1]) Diese Berichte **27**, 1510. [2]) Diese Berichte **29**, 1724.

Verhalten des Benzoylsuperoxydes gegen Sauerstoffsäuren.

Bringt man Benzoylsuperoxyd in concentrirte Schwefelsäure, so tritt unter starkem Erwärmen eine stürmische Reaction ein. Die Flüssigkeit nimmt sofort eine intensiv grüne Färbung unter Abscheidung von Kohle an, verdünnt man die Säure, so löst sich das Superoxyd als solches in derselben auf. Verdünnte Salpetersäure bleibt selbst bei Wasserbadtemperatur ohne jegliche Einwirkung, bei höherer Temperatur erfolgt unter Verflüssigung der Substanz heftigste Explosion. Leicht wird die Substanz von concentrirter Salpetersäure aufgenommen unter Bildung von Nitrobenzoylperoxyd, eine Reaction, die Brodie schon beobachtete und zur Darstellung des Nitroproductes[1]) benutzte, indem er Benzoylsuperoxyd in kalte, concentrirte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.505 eintrug und nach 24-stündigem Stehen durch Wasser abschied. Rascher gelangt man an's Ziel, wie meine Versuche ergaben, wenn man die Lösung ungefähr $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Sauerstoff- und Stickstoffdioxyd-Entwickelung nimmt die Flüssigkeit bald eine tiefbraune Färbung an, an deren Stelle bald eine lichtgefärbte tritt. Kühlt man nach obenerwähntem Zeitpunkte ab und versetzt mit Wasser, so scheidet sich das Nitroproduct ab.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_2O_8$.

Procente: N 8.43.
Gef. » » 8.57.

Das wässrige Filtrat, welches von Brodie unbeachtet blieb, mit Aether ausgeschüttelt, ergab die Anwesenheit von verschiedenen Nitrobenzoësäuren neben Benzoësäure. Zur Darstellung des Nitrokörpers kann das auf Thon getrocknete Benzoylsuperoxyd ohne weitere Reinigung Anwendung finden.

Nitrobenzoylperoxyd bildet prismatische Krystalle vom Schmp. 140—141°. Die Substanz ist gewöhnlich blassgelb und wird auch von Brodie als gelblich bezeichnet, sie kann aber durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol weiss erhalten werden. Am leichtesten ist das Nitroproduct in Aether, Aceton und Benzol löslich. Beim Kochen mit Eisessig tritt Zersetzung ein, mit Kalilauge Sauerstoffentwickelung.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in der Kälte erhält man einen Körper, der aus absolutem Alkohol in flachen Spiessen krystallisirt und sich als nitrobenzoësaures Ammon identificiren liess.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_4$.

Procente: N 15.22.
Gef. » » 14.83.

---

[1]) Ann. d. Chem. III. Suppl., 209.

Während sich nun beim Eintragen von Benzoylperoxyd in eine ätherische Phenylhydrazinlösung Monobenzoylphenylhydrazin neben reichlichen Mengen von Benzoësäure bildete, entstand bei dem nitrirten Benzoylperoxyd unter denselben Bedingungen nitrobenzoësaures Phenylhydrazin.

Das in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Reactionsproduct bildet kleine, kurze Nädelchen mit schwach gelblicher Oberflächenfarbe, die zwischen 142—143° schmelzen und sich in kurzer Zeit an der Luft bräunen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_3O_4$.

Procente: C 56.73, H 4.73, N 15.27.

Gef. » » 56.95, » 4.72, » 15.31.

Ueber die Einwirkung von Phtalylperoxyd auf Säuren.

Von concentrirter Schwefelsäure wird bekanntlich Phtalylperoxyd[1]) unter scharfem Knall zersetzt, concentrirte Salpetersäure dagegen wirkt auffallend langsam darauf ein. Bringt man nämlich frisch bereitetes Phtalylperoxyd (1 Th.) in concentrirte Salpetersäure (30 Th.), so tritt weder eine merkliche Sauerstoffentwickelung, noch Temperaturerhöhung auf. Die Flüssigkeit färbt sich braun und scheidet nach 24-stündigem Stehen Phtalsäure ab. Daraus ergiebt sich, dass eine Nitrirung des zweibasischen Peroxydes analog dem Benzoylperoxyd nicht gelingt. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt keine Wechselwirkung ein. Entsprechende Versuche mit Succinyl- und Fumarsäure-Peroxyd zeigten dieselbe Erscheinung. Es dürfte in Anbetracht dieser Uebereinstimmung der Satz aufgestellt werden können, dass die organischen Peroxyde zum Unterschiede von den anorganischen gegen Salzsäure nicht in Reaction treten. Früher wurde nun schon auf die ausserordentlich schwache Einwirkung der einbasischen organischen Peroxyde gegen sauerstoffreiche Verbindungen hingewiesen. Benzoylperoxyd reagirt bekanntlich sehr langsam auf Permanganat, und Brodie[2]) beobachtete schon beim Acetylperoxyd, dass dasselbe die eigenthümlichen, für das Wasserstoffdioxyd charakteristischen Reductionswirkungen nicht hervorbringt.

Durch dieses Verhalten zeigt sich deutlich, dass durch den Eintritt negativer Gruppen an Stelle der metallischen Wasserstoffatome nicht nur die oxydirende, sondern auch die reducirende Wirkung der Peroxyde wesentlich beeinflusst werden kann.

---

[1]) Diese Berichte **27**, 1510. [2]) Brodie, Ann. d. Chem., III. Suppl.

365. Philipp Flatow: Ueber Cumenylimidoäther[1]).

(Eingegangen am 11. August.)

Aus Cuminol, welches von Gebr. Schimmel in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung gestellt worden war, wurde nach den Angaben von Westenberger (diese Berichte 6, 2994) das bei 52° schmelzende Aldoxim dargestellt, und dieses durch zweitägiges Stehenlassen mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid und nachheriges Erwärmen in das Nitril übergeführt. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt, das Nitril mit Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt. Es siedet bei 299°.

Analyse: Ber. Procente: N 9.65.
Gef. » » 9.50.

Mit der äquimolekularen Menge abs. Alkohols versetzt, verwandelt es sich durch Einleiten von etwas mehr, als 1 Mol. Salzsäuregas in einen rothbraunen dicken Syrup, der einige Tage verschlossen stehen gelassen wurde, und da er nicht erstarrte, im Trockenraum über Schwefelsäure und Natriumhydrat in offener Schale sich selbst überlassen wurde. Nach etwa 8 Tagen bildeten sich Krystalldrusen, die allmählich die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelten.

Die abgepressten Krystalle sind der salzsaure Cumenylimidoäthyläther, $C_9H_{11}.C\left\langle\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}\right..HCl$. Derselbe ist leicht in Alkohol, kaum in Aether und Benzol löslich, schmilzt unter Aufschäumen bei 98°, indem er sich in Chloräthyl und Cuminamid zersetzt, erstarrt dann wieder, um nun erst bei 150° zu schmelzen. Er ist ohne weitere Reinigung analysirt worden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}NOCl$.
Procente: N 6.15, Cl 15.61.
Gef. » » 6.74, » 15.12.

Ein Versuch, den freien Imidoäther aus diesem Salz durch Zusatz von Kaliumcarbonat zu erhalten, hatte keinen Erfolg; es wurde lediglich Cuminamid gewonnen.

---

[1]) Bereits vor mehreren Jahren wurden von Hrn. Ph. Flatow aus dem Cuminonitril der Imidoäther und aus letzterem eine Anzahl Derivate dargestellt, welche ich jetzt mittheile, weil neuerdings von Hrn. J. Colman das Hydrazidin aus dem Imidoäther bereitet wurde und die freilich noch unvollständigen Resultate im Anschluss an meine nun beendete Untersuchung über die Producte, welche aus Hydrazin und Imidoäthern theils unmittelbar, theils mittelbar sich bilden, bekannt gegeben werden sollen. A. Pinner.

In gleicher Weise wie der Aethyläther wurde auch der salzsaure Cumenylimidopropyläther, $C_9H_{11}.C\begin{matrix}NH\\ OC_3H_7\end{matrix}.HCl$ in feinen, gelblichen, bei 108° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten. Die nicht gereinigte Substanz lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}NOCl$.

Procente: N 5.80, Cl 14.99.

Gef. » » 6.73, » 14.33.

Wie aus den Analysen zu erkennen, haben beide Imidoäther jedenfalls noch etwas unverändertes Nitril enthalten.

Cumenylamidin, $C_9H_{11}.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$. Das salzsaure Salz, $C_{10}H_{14}N_2.HCl$, entsteht beim Eintragen des salzsauren Imidoäthers in alkoholisches Ammoniak und mehrtägiges Stehenlassen des Reactionsproductes. Man filtrirt die Lösung von etwas Salmiak, verdampft den Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heissem Aceton um. Es bildet farblose Tafeln, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol, schwer in Aceton löslich sind und bei 190° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N_2Cl$.

Procente: N 14.11, Cl 17.88.

Gef. » » 14.38, » 17.69.

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, fällt in gelben, bei 210° schmelzenden, in Alkohol löslichen Blättchen nieder.

Analyse: Ber. Procente: Pt 26.46.

Gef. » » 26.48.

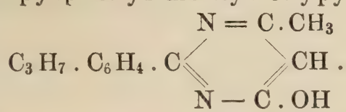
Das Pikrat, $C_{10}H_{14}N_2.C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, bei 195° schmelzenden, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslichen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: N 17.90.

Gef. » » 17.50.

Aus dem Amidin wurden hauptsächlich Oxypyrimidine bereitet.

p-Isopropylphenyl-methyl-oxypyrimidin,



Setzt man zur Lösung des salzsauren Cumenylamidins etwas überschüssigen Acetessigester und die zum Freimachen des Amidins berechnete Menge 10-proc. Natronlauge, ausserdem so viel Spiritus, dass die Flüssigkeit eben klar wird, so beginnen nach einigen Tagen kleine Nadeln sich auszuscheiden. Nach etwa 8-tägigem Stehen säuert

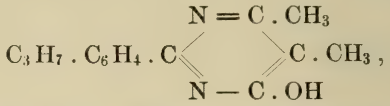
man mit Essigsäure schwach an und krystallisirt die ausgeschiedenen Nadeln aus verdünntem Weingeist um.

Farblose, bei 165° schmelzende, leicht in heissem Alkohol, in Aceton, Benzol, in Aetzalkalien und in Mineralsäuren, kaum in Wasser und Aether lösliche Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$.

Procente:	C 73.68,	H 7.02,	N 12.28.
Gef.	»	» 74.05,	» 7.32,	» 12.11.

p-Isopropylphenyl-dimethyl-oxypyrimidin,

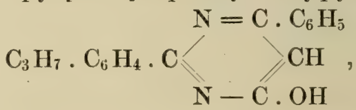


in gleicher Weise mit Hülfe von Methylacetessigester dargestellt, krystallisirt in langen, seidenglänzenden, bei 208° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O$.

Procente:	C 74.38,	H 7.44,	N 11.57.
Gef.	»	» 74.21,	» 7.91,	» 11.87.

p-Isopropylphenyl-phenyl-oxypyrimidin,

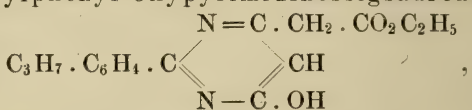


mit Hülfe von Benzoylessigester dargestellt, bildet dünne, seidenglänzende, bei 227° schmelzende Nadeln, die kaum in kaltem, ziemlich schwer in heissem Alkohol, kaum in Benzol, aber in Mineralsäuren und in Alkalien löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O$.

Procente:	C 78.62,	H 6.21,	N 9.65.
Gef.	»	» 78.82,	» 6.61,	» 9.88.

p-Isopropylphenyl-oxypyrimidinessigsäureäthylester,

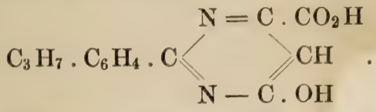


durch Stehenlassen einer Mischung äquimolekularer Mengen von salzsaurem Cumenylamidin, Kaliumcarbonat, Acetondicarbonester und so viel Spiritus, dass die Flüssigkeit klar wurde, bereitet. Nach mehreren Tagen wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Lange, dünne, seidenglänzende, bei 128° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_3$.

Procente:	C 68.00,	H 6.67,	N 9.33.
Gef.	»	» 67.89,	» 7.19,	» 9.63.

p-Isopropylphenyl-oxypyrimidincarbonsäure,



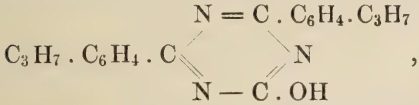
Beim Vermischen äquivalenter Mengen salzsauren Cumenylamidins, Natronlauge und Oxalessigesters entsteht eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich ein blaues Oel abscheidet. Nach mehreren Tagen setzt man Natronlauge bis zur völligen Lösung des Oels hinzu, lässt etwa 2 Tage stehen, filtrirt wenn nöthig von etwas ausgeschiedenem Amid und fällt aus dem Filtrat die Säure mit Essigsäure. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung kleine Schuppen, die bei 266° unter Zersetzung (Kohlensäureabspaltung) schmelzen und ziemlich leicht in Alkohol und Essigsäure sich lösen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 65.12, H 5.43, N 10.85.

Gef. » » 65.49, » 5.92, » 10.94.

Di-*p*-isopropylphenyl-oxykyanidin,



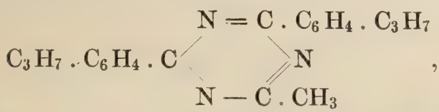
entsteht bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf das Amidin. Man fügt zu einer Lösung von salzsaurem Cumenylamidin in 4 Mol. Natronlauge so lange eine Lösung von Kohlenoxychlorid in Toluol, bis nach kräftigem Umschütteln ein kleiner Ueberdruck im Gefäss sich zeigt, saugt den Niederschlag gut ab, wäscht ihn mit 50-proc. Alkohol und krystallisirt ihn aus Spiritus um. Die Verbindung bildet gelbliche atlasglänzende Blättchen, schmilzt bei 253°, ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, ziemlich löslich in heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{23}N_3O$.

Procente: C 75.68, H 6.91, N 12.61.

Gef. » » 75.35, » 7.09, » 13.16.

Di-*p*-isopropylphenyl-methyl-kyanidin,



entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Amidin.

Man vermischt salzsaures Cumenylamidin mit etwas überschüssigem trockenem Natriumacetat, fügt Essigsäureanhydrid bis zur Bildung eines dicken Breis hinzu, kocht etwa eine Stunde am Rückflusskühler, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und macht mit Natronlauge

alkalisch. Die abgeschiedene Krystallmasse krystallisirt man aus etwa 70-proc. Spiritus um. Die Substanz bildet feine, bei 68° schmelzende Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol sich lösen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{25}N_3$.

Procente: C 79.76, H 7.55, N 12.69.
Gef. » » 80.12, » 7.93, » 12.88.

---

366. J. Colman: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Cumenylimidoäther.

[Mitgetheilt von A. Pinner.]

(Eingegangen am 11. August.)

Zu mit Kalilauge aus dem Sulfat in Freiheit gesetztem Hydrazin (etwa 2 Mol.) wurden syrupförmiger salzsaurer Cumenylimidoäther und die berechnete Menge Kaliumcarbonat gesetzt, die Masse 24 Std. sich selbst überlassen, alsdann von dem Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat, welches das Cumenylhydrazidin, $C_3H_7.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown N.NH_2\end{matrix}$, in reichlicher Menge enthielt, wurde durch Zusatz von Natriumnitrit in *p*-Isopropylphenyl-tetrazol, $C_3H_7.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup NH-N \\ \quad\quad\ \ \| \\ \diagdown N\text{——}N\end{matrix}$, übergeführt. Aus der alkalischen Lösung wurde das Tetrazol durch Salpetersäure gefällt, der Niederschlag in Kaliumcarbonatlösung wieder gelöst, filtrirt und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Aus Alkohol krystallisirt das Tetrazol in langen Nadeln oder breiten Platten, die leicht in heissem Alkohol, schwer in heissem, kaum in kaltem Wasser löslich sind und bei 189° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_4$.

Procente: C 63.83, H 6.38, N 29.79.
Gef. » » 63.83, » 6,79, » 29.84.

Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_{11}N_4.NH_4$, durch Lösen des Tetrazols in heissem Ammoniak dargestellt, krystallisirt beim Erkalten in farblosen breiten Platten.

Analyse: Ber. Procente: N 34.31.
Gef. » » 33.64.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}N_4)_2.Ba + 3H_2O$, wurde durch Zusatz von Barytwasser zur alkoholischen Lösung des Tetrazols, Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats in farblosen Tafeln erhalten.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 9.55, Ba 26.81.
Gef. » » 10.00, » 26.01.

Der Methylester, $C_{10}H_{11}N_4 . CH_3$, durch Lösen des Tetrazols in der berechneten Menge Natriummethylat und Erhitzen des so bereiteten Natriumsalzes mit Jodmethyl dargestellt und durch Wasser gefällt, krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen, bei 120—122° schmelzenden Platten, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen.

Analyse: Ber. Procente: N 27.72.
Gef. » » 28.16.

Der oben erwähnte Niederschlag, von welchem die Hydrazidinlösung abgesaugt worden ist, wurde erst mit Aceton ausgezogen, dann noch mit Alkohol ausgekocht, weil die Löslichkeit des einen Bestandtheils in Aceton sich als sehr gering erwies. Der aus Alkohol auskrystallisirende Theil erwies sich als

Dicumenylhydrazidin, $C_9H_{11}.C\begin{matrix} \diagup NH_2 \quad H_2N \diagdown \\ \diagdown N — N \diagup \end{matrix}C . C_9H_{11}$.

Dasselbe bildet gelbe, stark glänzende Blätter, ist auch in heissem Alkohol schwer, in kaltem kaum löslich, sehr wenig löslich in Aceton und schmilzt bei 193°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}N_4$.
Procente: C 74.53, H 8.08, N 17.39.
Gef. » » 74.66, » 8.24, » 18.08.

Durch kurzes Kochen mit Eisessig wurde das Dihydrazidin in das Di-isopropylphenyl-triazol, $C_9H_{11} . C\begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N—N \diagup \end{matrix}C . C_9H_{11}$, verwandelt, welches aus Alkohol in farblosen, dünnen Blättchen krystallisirt, leicht löslich in Alkohol und Aether ist und bei 210° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 13.77.
Gef. » » 13.97.

Im Acetonauszug befindet sich neben dem oben erwähnten, in Blättchen krystallisirenden, gelben Dihydrazidin noch die in orangefarbenen Nadeln krystallisirenden, leicht sich oxydirende Hydrazoverbindung, welche nicht analysirt wurde, weil sie längere Zeit gelegen und fast vollständig sich oxydirt hatte. Sie wurde deshalb mit Benzol gewaschen und das in Benzol leicht lösliche Tetrazin durch Verdunsten des Benzols gewonnen.

Das Di-isopropylphenyl-tetrazin, $C_9H_{11} . C\begin{matrix} \diagup N{=}N \diagdown \\ \diagdown N—N \diagup \end{matrix}C . C_9H_{11}$, krystallisirt in intensiv roth gefärbten Blättchen, die bei 156—157° schmelzen und in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 17.61.
Gef. » » 18.06.

367. Robert Ehrhardt: Ueber die Einwirkung von Furfurol auf *p*-Diamine.

(Eingegangen am 11. August.)

Werden 1 Mol. *o*-Tolidin und 2 Mol. Furfurol in einer Reibschale innig verrieben, so tritt zuerst eine fast vollständige Lösung des Tolidins im Furfurol ein und nach kurzer Zeit erstarrt die Mischung zu einer festen, grünlich gelben Masse. Wird 1 Mol. des gepulverten Reactionsproducts mit 4 Mol. Salzsäure in geeigneter Verdünnung gekocht, so tritt klare Lösung zu einer braunen Flüssigkeit ein, die auf Fliesspapier gelb ausläuft. Bei Beginn des Erhitzens nimmt die Flüssigkeit eine intensiv rothe Färbung an, die bei weiterem Kochen allmählich verschwindet. Die Flüssigkeit, die stark nach Furfurol riecht, wird unter Eiskühlung mit 2 Mol. Nitrit diazotirt und mit 2 Mol. naphtionsaurem Natron bei Gegenwart eines Ueberschusses von essigsaurem Natron combinirt. Nach 24-stündigem Rühren wird die Farbstoffmasse mit Soda schwach alkalisch gemacht, zum Kochen erhitzt und mit Kochsalz ausgesalzen. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man ein braunes Pulver, das zum Unterschied von Benzopurpurin Baumwolle im alkalischen Seifenbade scharlachroth färbt. Auch andere Combinationen der Diazolösung mit verschiedenen Sulfosäuren zeigen abweichendes Verhalten von den mit Tolidin allein erhaltenen Farbstoffen. Der Umstand aber, dass die Nüance des mit Naphtionsäure erhaltenen Farbstoffs bei den verschiedenen Versuchen stetig wechselte und bald mehr dem Tone des Benzopurpurins, bald mehr einem Orange gleichkam, sowie die Erfahrungen, welche mit den Condensationsproducten aus Formaldehyd und *p*-Diaminen gemacht worden waren, legte die Vermuthung nahe, dass es sich auch hier um Farbstoffgemische handeln werde. In der That gelang es, die Combination mit Naphtionsäure in Benzopurpurin und ein stumpfes Orange zu zerlegen. Zu diesem Zwecke wurde die Farbstoffmasse nach 24-stündigem Rühren schwach alkalisch gemacht und im Wasserbade 1 Stunde auf 70° erhitzt. Bei dieser Temperatur blieb ein Theil des Gemisches ungelöst und wurde heiss abgesaugt. Dieser so erhaltene Farbstoff färbte in genau gleicher Nüance wie Benzopurpurin 4 B und erwies sich auch in seinem sonstigen Verhalten als identisch mit letzterem. Aus dem Filtrat wurde durch Aussalzen ein zweiter Farbstoff erhalten, der Baumwolle im alkalischen Bade schmutzig orange färbte. Um nun über die Natur dieses Farbstoffs Aufschluss zu erlangen, wurde das Condensationsproduct aus Tolidin und Furfurol einer näheren Untersuchung unterzogen. Die ersten Versuche, die Verbindung in eine krystallisirte Form zu bringen, schlugen vollständig fehl, was wohl darin

seinen Grund hat, dass durch blosses Zusammenreiben von Tolidin und Furfurol eine reine Verbindung nicht zu erhalten ist. Wahrscheinlich entsteht auf diesem Wege ein Additionsproduct der beiden Körper, das sich aus der anfangs entstandenen Lösung so schnell ausscheidet, dass nicht angegriffenes Tolidin eingeschlossen wird. Das Additionsproduct ist ausserdem sehr unbeständig und verändert sich beim Erhitzen, sodass aus irgend einem Lösungsmittel eine einheitliche Verbindung nicht abgeschieden werden kann. Ein gut krystallisirtes Condensationsproduct wurde erst erhalten, als die Einwirkung der beiden Körper in der Wärme vorgenommen wurde. Im Folgenden sei die Darstellung genau beschrieben.

Tolidin und Furfurol.

1 Mol. reines, frisch destillirtes Tolidin wird mit 3 Mol. Furfurol im Oelbade langsam auf 100° erhitzt, bei welcher Temperatur eine heftige Reaction unter Abscheidung von Wasser eintritt. Mit den Wasserdämpfen entweicht überschüssiges Furfurol. Das Reactionsgemisch, das nach kurzer Zeit zu einem dichten Brei erstarrt, wird dann langsam weiter erhitzt, bis bei etwa 180° die Masse vollständig geschmolzen ist. Man unterbricht jetzt das Erhitzen und lässt erkalten, wobei die Masse krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird zunächst mit wenig Aceton ausgekocht, damit geringe Mengen bei der Reaction entstandener harziger Substanzen entfernt werden, und dann aus heissem Aceton, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so goldgelbe Blättchen, die den Schmp. 188—189° zeigen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und Toluol, schwerer löslich in Aether, Aceton, Ligroïn, Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab, dass eine Difurfuralverbindung zwischen Furfurol und Tolidin entstanden war gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 <^{CH_3}_{NH_2} + OHC.C_4H_3O \\ | \\ C_6H_3 <^{NH_2}_{CH_3} + OHC.C_4H_3O \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_3 <^{CH_3}_{N:CH.C_4H_3O} \\ | \\ C_6H_3 <^{N:CH.C_4H_3O}_{CH_3} \end{array} + 2H_2O.$$

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_2$.

Procente:	C	78.26,	H 5.43,	N 7.61.
Gef.	»	» 78.19,	» 5.74,	» 7.58.

Nachdem so die Constitution des Reactionsproductes ermittelt war, liessen sich auch die auffallenden Erscheinungen des durch Zusammenreiben von Tolidin und Furfurol entstandenen Körpers erklären. Das zuerst entstandene Additionsproduct wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in die Furfuralverbindung umgewandelt. Bei weiterem Erhitzen spaltet sich indessen die Furfurol-

gruppe wieder ab, und es resultirt salzsaures Tolidin. Zum Beweise wurde die reine krystallisirte Furfuralverbindung mit verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis der sofort auftretende Geruch nach Furfurol vollständig verschwunden war. Die von schwarzen Flocken abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt und die ausgeschiedene weisse Masse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhielt so farblose Blättchen, die sich durch den Schmelzpunkt von 128° als reines Tolidin erwiesen. Der Umstand nun, dass bei der Diazotirung und Kuppelung des ursprünglichen Reactionsproducts mit Naphtionsäure Benzopurpurin neben einem stumpfen Orange erhalten wurde, ist dahin zu erklären, dass die Furfuralverbindung nur zum Theil in Tolidin und Furfurol gespalten wurde und ausserdem noch eine Monofurfuralverbindung vorhanden war von der Form

$$\begin{array}{l} C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} \\ | \\ C_6H_3 < \begin{matrix} N:CH\,.\,C_4H_3O \\ CH_3 \end{matrix} \end{array}$$

Diese giebt diazotirt und mit Naphtionsäure combinirt Orange, wie andere Monamidoverbindungen.

Benzidin und Furfurol.

Wird 1 Mol. reines Benzidin mit 3 Mol. Furfurol im Oelbade auf 100° erhitzt, so tritt unter Wasserentwickelung eine stürmische Reaction ein, und die zu Beginn des Erhitzens erfolgte Lösung erstarrt fast momentan zu einer festen Masse. Man erhitzt dann vorsichtig weiter, bis bei 160° alles überschüssige Furfurol verdampft ist, lässt erkalten und zieht die gepulverte Masse wiederholt mit kaltem Benzol aus, um harzige Substanzen zu entfernen. Aus heissem Benzol krystallisirt, erhält man das Furfurobenzidin in Form kleiner gelber Nadeln vom Schmp. 231—232°.

Eine Verbindung zwischen Benzidin und Furfurol hat Hugo Schiff vor einigen Jahren beschrieben[1]). Dieser Forscher erhielt das Product durch Erhitzen der beiden Substanzen in alkoholischer Lösung und fand, dass dasselbe in alkoholischer Lösung mit wenig verdünnter Mineralsäure versetzt eine intensiv carmoisinrothe Färbung giebt, auch die Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Spuren rauchender Salpetersäure gefärbt wird. Beide Reactionen geben die von mir dargestellten krystallisirten Verbindungen von Tolidin, Benzidin und Dianisidin mit Furfurol nicht, die charakteristischen Färbungen wurden aber sofort mit den Reactionsproducten erhalten,

---

[1]) Diese Berichte **11**, 832 und Ann. d. Chem. **201**, 355 ff.

welche entweder durch Verreiben von Tolidin, Benzidin oder Dianisidin mit Furfurol bis zum Festwerden der Masse, oder durch Erhitzen dieser Substanzen in alkoholischer Lösung gewonnen waren. Dagegen gelang es mir nicht, aus letzteren Reactionsproducten reine krystallisirte Verbindungen abzuscheiden. Ich schliesse daraus, dass Hr. H. Schiff die reine Furfural-Verbindung aus Benzidin und Furfurol nicht in Händen gehabt hat, wie dies auch aus seiner Analyse hervorgeht, die auf die Formel $C_{22}H_{16}N_2O_2$ nicht stimmt.

Dianisidin und Furfurol.

1 Molekül reines, frisch destillirtes Dianisidin und 3 Moleküle Furfurol werden unter Umrühren im Oelbade langsam auf 100° erhitzt, bis das gebildete Wasser verdampft ist. Man erhitzt dann vorsichtig weiter auf 160° und kühlt nach dem Abdampfen des überschüssigen Furfurols sofort ab, wobei die Masse krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wird mit wenig Aceton ausgekocht, zur Entfernung harziger Substanzen, und dann aus heissem Aceton umkrystallisirt. Man erhält so kleine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 181—182°.

Das Furfurodianisidin löst sich wie die analogen Verbindungen des Tolidins und Benzidins leicht in Benzol, schwerer in Aether, Aceton, Ligroïn und Alkohol und ist unlöslich in Wasser. Gleich dem Furfurobenzidin giebt es in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, die sich beim Erhitzen nicht verändert, während das Furfurotolidin auf gleiche Weise behandelt eine gelbgrüne Färbung zeigt, die beim Erhitzen in Olive umschlägt.

Mit weiteren Versuchen über die Einwirkung des Furfurols auf andere Diamine und Monamine bin ich zur Zeit beschäftigt. Es möge hier noch ein Condensationsproduct beschrieben werden, das ich aus p-Phenetidin und Furfurol erhalten habe.

p-Phenetidin und Furfurol.

Wird 1 Molekül reines, frisch destillirtes *p*-Phenetidin im Oelbade unter Umrühren mit 1½ Molekülen Furfurol auf 100—105° erhitzt, so tritt unter Abspaltung von Wasser eine ziemlich heftige Reaction ein. Sobald das gebildete Wasser verdampft ist, stellt man sofort in Eis und erhält so das Reactionsproduct als einen dicken Krystallbrei, der abgesaugt und auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen wird. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit, sobald es sich in Lösung befindet, konnte das Product nur aus Aether gut krystallisirt erhalten werden. Lässt man die ätherische Lösung an einem dunkeln, kühlen Orte langsam verdunsten, so schiessen grosse, weingelbe, tafelförmige Krystalle an, die den Schmelzpunkt 72—73° zeigen.

Die Analyse zeigte, dass auch hier die Furfuralverbindung entstanden war gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2} + OCH.C_4H_3O + C_6H_4<^{OC_2H_5}_{N:CH.C_4H_3O} + H_2O.$$

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$.

Procente: N 6.51.

Gef. » » 6.85.

Das Furfurophenetidin ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, Benzol u. s. w. und fast unlöslich in Wasser. Es ist beständig gegen Kochen mit Wasser und verdünnten Alkalien, wird dagegen mit verdünnten Säuren in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch in Furfurol und das betreffende Salz des Phenetidins gespalten. Es addirt leicht Brom oder Jod, doch konnten bisher aus diesen Halogenadditionsproducten krystallisirte Verbindungen nicht gewonnen werden. Wird das gepulverte Furfurophenetidin in Wasser suspendirt, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt und gelinde erwärmt, so resultirt eine braune ölige Substanz, die sich in Alkohol mit prachtvoll fuchsinrother Farbe löst. Diese Reaction giebt die Bromverbindung nicht. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung des Furfurophenetidins eine blutrothe Färbung mit grünem Oberflächenreflex.

Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg Dr. von Rad,
im August 1897.

---

368. Robert Ehrhardt: Ueber die Einwirkung von Furfurol auf aromatische Hydroxylamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

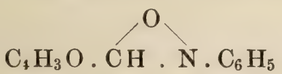
(Eingegangen am 11. August.)

Nach dem Verfahren des D. R.-P. 89978 sind aromatische Hydroxylamine zu leicht zugänglichen Körpern geworden. Nach diesem Verfahren wird z. B. Nitrobenzol in Wasser suspendirt und bei Gegenwart von Chlorammonium durch Zinkstaub bei niedriger Temperatur glatt zu Phenylhydroxylamin reducirt. Die erhaltene wässrige Lösung kann direct weiter verarbeitet werden. Die Erfinderin des Verfahrens, die Firma Kalle & Co. in Biebrich, erhielt durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydroxylamin in saurer Lösung *p*-Hydroxylaminbenzylalkohol, $C_6H_4<^{NH.OH}_{CH_2.OH}$. Wurde dieser Körper in verdünnter Salzsäure suspendirt und mit Nitrit behandelt, so erhielt man eine Diazolösung, die beim Umkochen *p*-Oxybenzaldehyd lieferte.

war nun von Interesse, zu untersuchen, wie die Einwirkung von Furfurol auf aromatische Hydroxylamine verlaufen würde. Es war indessen von vornherein ausgeschlossen, in saurer Lösung zu arbeiten, da das Furfurol durch Säure Zersetzung erleidet, ehe es in Reaction getreten ist. Die Einwirkung wurde deshalb in alkalischer Lösung vorgenommen. Die Darstellung der Hydroxylaminlösung geschah in etwas von obigem Verfahren abweichender Weise und sei im Folgenden genau beschrieben.

Furfurol und Phenylhydroxylamin.

61.5 g Nitrobenzol werden in 1 Liter Wasser, das 40 g Chlorammonium gelöst enthält, durch ein Rührwerk in Suspension erhalten und in diese Flüssigkeit 100 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Durch Eiskühlung von aussen wird während der Dauer der Operation die Temperatur auf 10—15^0 gehalten. Sobald der Nitrobenzolgeruch vollständig verschwunden ist, was nach 3—4 Std. der Fall ist, wird von dem gebildeten Zinkoxyd abfiltrirt und das Filtrat direct weiter verarbeitet. Nimmt man die theoretische Ausbeute von Phenylhydroxylamin an und berechnet darauf 1 Molekül Furfurol, so hat man einen genügenden Ueberschuss des letzteren, um sicher zu sein, dass alles Hydroxylamin in Reaction tritt. Es sind demnach 48 g Furfurol erforderlich, die man in die stark alkalisch gemachte wässrige Hydroxylaminlösung unter Umrühren rasch eingiesst. Der Aldehyd verbindet sich momentan mit dem Hydroxylamin unter Abscheidung eines in öliger Form sich abscheidenden Condensationsproductes, das in Eis gestellt erstarrt. Dasselbe wird abfiltrirt und aus Ligroïn unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so weisse, seideglänzende Nadeln, die den Schmelzpunkt 91—92^0 zeigen. Die Analyse ergab, dass analog dem von Bamberger[1]) aus Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin erhaltenen Benzylidenphenylazoxim die entsprechende Furfurolverbindung



entstanden war.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_2$.

	Procente:	C 70.59,	H 4.81,	N 7.49.
Gef.	»	» 70.63,	» 4.87,	» 7.26.

Das Furfurophenylazoxim ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, schwerer löslich in Ligroïn und Wasser. Durch längeres Kochen in wässriger Lösung wird es theilweise zersetzt, auch dem Lichte ausgesetzt erleidet es Zersetzung und wird deshalb am

[1]) Diese Berichte **27**, 1556.

besten im Dunkeln aufbewahrt. Halogen lässt sich leicht einführen, doch wurden diese Producte bisher nur in öliger Form erhalten.

Furfurol und *o*-Tolylhydroxylamin.

68.5 g *o*-Nitrotoluol werden in einer Lösung von 60 g Chlorammonium in 1 Liter Wasser in Suspension erhalten und durch allmähliche Zugabe von 400 g Zinkstaub bei einer Temperatur von 15—20° reducirt. Die Operation ist nach 8—10 Stunden beendigt. Die vom Zinkoxyd und unangegriffenen Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit wird stark alkalisch gemacht und mit 48 g Furfurol versetzt. Die ausgeschiedene ölige Masse lässt man in einer Kältemischung erstarren und aus Ligroïn krystallisiren. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels an einem dunkeln Orte scheiden sich grosse, tafelförmige, weingelbe Krystalle aus, die den Schmelzpunkt 58° zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$.

Procente: N 6.97.

Gef. » » 7.44.

Das Furfuro-*o*-tolylazoxim ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer löslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in Wasser. Wie das Phenylderivat zersetzt es sich, dem Lichte ausgesetzt.

Furfurol und *p*-Tolylhydroxylamin.

In gleicher Weise wie beim *o*-Nitrotoluol beschrieben, erhält man durch Reduction des *p*-Nitrotoluols und Einwirkung von Furfurol eine harzige Masse, die in einer Kältemischung erstarrt und aus Ligroïn in Form kleiner, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 119—120° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$ Procente N 6.97.

» » C_7H_9NO » » 11.38.

Gef. » » 11.19.

Das Furfurol scheint demnach mit dem *p*-Tolylhydroxylamin nicht in Reaction getreten zu sein; die Versuche werden jedoch unter anderen Bedingungen fortgesetzt, um auch hier die Azoximverbindung zu erhalten.

Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg, Dr. von Rad,
im August 1897.

369. K. A. Hofmann und E. C. Marburg: Verbindungen von Hydrazin mit Quecksilbersalzen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Seit längerer Zeit sind wir mit einer ausführlichen Untersuchung der Quecksilberstickstoffverbindungen beschäftigt und haben in vieler Beziehung neue Resultate erlangt, die wir an anderer Stelle ausführlich mittheilen wollen.

Wir sind unter anderem zu dem Schlusse gekommen, dass entgegen den bisher bestehenden Annahmen dem schmelzbaren Präcipitat die Formel $HgCl_2 . 2NH_3$ statt $Hg_2NCl . 3NH_4Cl$[1]) zukomme, dass er also der Klasse der Metallammoniaksalze einzureihen sei. Die Monoammoniakverbindung $HgCl_2 . NH_3$ ist bei Gegenwart von Wasser nicht beständig, sondern spaltet Salzsäure ab und liefert den unschmelzbaren Präcipitat, für den nach unseren Resultaten die Formeln $H_2N . HgCl$ oder $Hg : NH_2Cl$ in Frage kommen.

Zu diesem Falle, wo ein Metallammoniaksalz unter Austritt von Salzsäure in eine Metallamidverbindung oder in das Salz eines zweifach durch Metall substituirten Ammoniums übergeht, fanden wir eine Parallele in den bisher unbekannten Quecksilberhydrazinverbindungen.

T. Curtius und F. Schrader[2]) haben durch Zusatz von Ammoniak zu einer gemischten Lösung von Quecksilberchlorid und Diammoniumchlorid einen gelblichen Niederschlag gefällt, der sich aber so schnell zersetzte, dass sie ihn nicht isoliren konten.

Wir erhielten:

1. $N_2H_4HgCl_2$; 2. $N_2H_2Hg_2Cl_2$; 3. $N_2H_4Hg(NO_3)_2$; 4. $N_2H_4Hg_2(NO_3)_2$.

$N_2H_4HgCl_2$. Zu einer Lösung von Quecksilberchlorid in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether fügt man eine eben solche Lösung von Hydrazinhydrat. Es fällt sogleich ein weisser Körper in käsigen Klumpen, der beim Schütteln krystallinische Beschaffenheit annimmt. Man saugt unter Ausschluss von Wasser möglichst schnell ab, wäscht mit abs. Aether und trocknet im Vacuum. In völlig trockenem Zustande ist die Verbindung ziemlich beständig; bei Anwesenheit von Feuchtigkeit wird sie grau.

Der ganz reine Körper löst sich in Mineralsäuren leicht und vollkommen klar auf; ist er aber schon etwas zersetzt, so bleibt eine

---

[1]) Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. II, 2.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 333.

Trübung von Quecksilberchlorür. Beim Erhitzen erfolgt schnelles Aufzischen, aber niemals Explosion.

Analyse: Ber. für $N_2H_4HgCl_2$.

Procente: Hg 66.01, Cl 22.43, N 9.24, H 1.32.

Gef. » » 66.63, » 22.55, » 8.71, » 1.91.

Diese Verbindung reiht sich den von Curtius und Schrader dargestellten Körpern $ZnCl_2 . 2N_2H_4$, $CdCl_2 . 2N_2H_4$, $ZnSO_4 . 2N_2H_4$, $NiSO_4 . 3N_2H_4$ an; sie ist ein Analogon zu den Metallammoniaksalzen.

$N_2H_2Hg_2Cl_2$ entsteht aus dem eben beschriebenen $N_2H_4HgCl_2$ durch Schütteln mit Wasser, wobei die weisse Farbe in hellgelb übergeht. Bequemer fällt man den Körper aus der gemischten wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat oder -chlorid und Sublimat mit Natriumacetat. Die zuerst sich bildenden, fast reinweissen Flocken werden in wenigen Sekunden zu einem schwach gelben, schweren Niederschlag. Dieser muss schnell abfiltrirt und mit absolutem Alkohol und Aether getrocknet werden, da er sonst unter Stickstoffentwickelung Quecksilber und Calomel zurücklässt.

Vollkommen trocken explodirt die Verbindung durch Erhitzen, durch Stoss und selbst durch Reibung mit steifem Papier sehr heftig. Die Höhe des Knalls stimmt ungefähr mit der des Knallquecksilbers überein.

Salzsäure und Salpetersäure lösen leicht, Essigsäure etwas schwieriger; doch bleiben stets kleine Mengen von Calomel zurück. Die salzsaure Lösung lässt auf Zusatz von Bicarbonat den Körper wieder fallen, doch lässt auch das so gereinigte Präparat beim Lösen eine erhebliche Trübung zurück. Durch Alkalien und auch Ammoniak erfolgt Zersetzung unter heftiger Stickstoffentwickelung und Quecksilberausscheidung.

Zur Analyse wurde in einer gewogenen Portion die kleine, beim Lösen in verd. Salzsäure zurückbleibende Menge von Quecksilberchlorür abfiltrirt und gewogen, im Filtrat das Quecksilber gefällt.

Die Chlorbestimmung wurde mit Silbernitrat in der salpetersauren Lösung ausgeführt. Zur Stickstoffbestimmung musste mit etwas Alkohol befeuchtet und mit Bleichromat gemischt werden.

Analyse: Ber. für $N_2H_2Hg_2Cl_2$, nach Abzug des Calomels.

Procente: N 5.59, Hg 79.84, Cl 14.14.

Gef. » » 5.71, » 79.07, » 14.05.

Durch Lösen in Salzsäure, Schütteln mit Benzaldehyd, Extrahiren mit Aether, Eindampfen des Aetherextractes und Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure wurden 4.45 statt 5.59 pCt. Stickstoff als Hydrazinsulfat gewogen. Dadurch ist bewiesen, dass unser Körper nicht etwa eine Verbindung des hypothetischen Imids mit Quecksilberchlorür ist, sondern dass er aus $N_2H_4HgCl_2$ durch Austritt von Salz-

säure und Bildung einer Quecksilberstickstoffbindung entsteht, wonach sich der gleiche Process mit einem zweiten Quecksilberchloridmolekül wiederholt. Beide Quecksilberatome liegen, wie die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure beweist, in der Oxydform vor. Das Chlor ist wahrscheinlich an Quecksilber gebunden, da allemal nur das Chlorid entsteht, gleichgültig, ob man Hydrazinchlorhydrat, Sulfat oder Nitrat verwendet und da gerade das Quecksilber Halogene den Resten der Sauerstoffsäuren gegenüber bevorzugt.

Die Analogie der Bildungsweise unserer Verbindung mit der des unschmelzbaren Präcipitats ergiebt sich aus folgenden Gleichungen:

$$HgCl_2 + NH_3 = HgClNH_2 + HCl,$$

$$HgCl_2NH_2 . NH_2HgCl_2 = HgClNH . NHHgCl + 2HCl.$$

$N_2H_4Hg(NO_3)_2$ entsteht aus einem wässrigen Gemisch von Hydrazinnitrat und Merkurinitrat als anfangs käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, der nach kurzem Schütteln fein krystallinisch wird. Er ist nicht explosiv, sondern verzischt beim Erhitzen unter Stickoxydbildung mit schwach leuchtender Flamme, reagirt sauer auf Lakmus und löst sich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure.

Analyse: Ber. für $N_2H_4Hg(NO_3)_2$.

Procente: N 15.72, H 1.12, Hg 56.18.

Gef. » » 15.25, » 1.24, » 56.40.

Mit Natronlauge unter Zusatz von Quecksilberchlorid (als Oxydationsmittel) erhitzt, liefert die Verbindung 7.782 pCt. Stickstoff statt 7.86 pCt., welche sich für den Hydrazinstickstoff berechnen. Zweifellos liegt hier das Analogon des zuerst erwähnten Quecksilberchloridderivates vor. Dass zum Unterschiede hiervon durch Wasser keine explosive Substanz entsteht, hat wohl einen ähnlichen Grund wie die bekannte Thatsache, dass Merkurinitrat und Ammoniak in verdünnter wässriger Lösung nicht das Analogon des unschmelzbaren Präcipitates geben.

$N_2H_4Hg_2(NO_3)_2$. Lässt man auf Hydrazinnitrat in wässriger Lösung Merkuronitrat einwirken, so fällt ein amorpher, weisser Körper, der in schwach salpetersaurer Lösung haltbar ist. Durch reines Wasser wird er unter Quecksilberausscheidung schnell grau. Beim Erhitzen im Rohr erfolgt schwaches Verzischen, keine Explosion. Angezündet verschwindet der Körper unter Rauchbildung. Lakmus wird geröthet.

Analyse: Ber. für $N_2H_4Hg_2(NO_3)_2$.

Procente: N 10.07, Hg 71.94, H 0.71.

Gef. » » 9.99, 10.07, » 71.51, » 0.88.

Durch Kochen mit Quecksilberchlorid und Natronlauge werden 5.14 pCt. Stickstoff entwickelt, statt der aus dem Hydrazingehalt abzuleitenden Menge von 5.03 pCt.

Diese Verbindung beansprucht darum besonderes Interesse, weil zu ihr kein Analogon in der Ammoniakreihe existirt; denn alle aus Merkurosalzen mit Ammoniak entstehenden Präparate sind Gemenge der entsprechenden Merkuriverbindung mit metallischem Quecksilber[1]).

Wir werden an anderer Stelle auf die Structur dieser Verbindungen näher zu sprechen kommen.

370. S. Ruhemann und A. S. Hemmy: Weitere Studien über den Dicarboxylglutaconsäureester.

(Eingegangen am 13. August.)

Nachdem der Eine von uns in Gemeinschaft mit R. S. Morrell[2]) die Beobachtung gemacht hatte, dass der Dicarboxylglutaconsäureester unter dem Einflusse des Ammoniaks bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}H \\ \ddot{C}(COOC_2H_5)_2 \end{array} + 3\,NH_3 = CH_2(CONH_2)_2 + \begin{array}{l} CH.NH_2 \\ \ddot{C}(COOC_2H_5)_2 \end{array} + 2\,C_2H_6O$$

gespalten wird, ist das Verhalten dieses Esters Basen gegenüber des öfteren[3]) in meinem Institute untersucht worden. War es zunächst das Bestreben, die sich abspielenden Zersetzungsvorgänge für die Synthesen heterocyclischer Verbindungen zu verwerthen, so war doch auch das Augenmerk darauf gerichtet, einer Erklärung für die Spaltung des Esters nachzuspüren. Mit Studien, welche das gleiche Ziel verfolgen, ist auch Guthzeit beschäftigt. Auf seine Veranlassung hat Bond[4]) die Einwirkung von Anilin auf den Dicarboxylglutaconsäureester zu einer Zeit untersucht, wo Ruhemann und Morrell[5]) gleichfalls diese Reaction studirten, deren Ergebniss in vollster Analogie steht mit den Resultaten, welche das Studium der Einwirkung des Ammoniaks, des Hydrazins und Phenylhydrazins, sowie anderer primärer Basen auf den Ester geliefert hat.

---

[1]) Barfoed, Journ. pr. Chem. [2] 39, 201, und Pesci, Gazz. chim. 21, II, 569.

[2]) Journ. Chem. Soc. 59, 743.

[3]) Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 61, 791; diese Berichte 27, 2743; Ruhemann, diese Berichte 27, 1658; 30, 1083.

[4]) Ann. d. Chem. 285, 108. [5]) Diese Berichte 27, 2743.

In dem letzten Hefte dieses Journals berichtet Guthzeit[1]) nunmehr über einen weiteren Versuch, welcher für die Aufklärung der ungewöhnlichen Spaltung des Esters von besonderem Interesse ist. Er findet, dass der durch Anilin veranlassten Zersetzung desselben in Aethylmalonat und Anilinoäthylendicarbonsäureester eine Anlagerung von Anilin an jenen Ester vorangeht unter Bildung eines Körpers, welcher unter dem Einflusse eines Ueberschusses an Base die oben angeführte Spaltung erfährt. Die Bildung von Zwischenproducten, welche der durch primäre Amine hervorgerufenen Zersetzung des Dicarboxylglutaconsäureesters vorangeht, ist dem Einen von uns nicht entgangen. Ruhemann und Orton[2]) haben vor längerer Zeit über eine Verbindung des Guanidins mit dem Ester berichtet und seitdem haben wir eine solche des Diäthylamins mit dem Ester untersucht. Wir betrachteten diese Producte als Salze der Basen mit dem Glutaconsäure-Derivate, und dafür spricht sowohl ihre dem Natriumdicarboxylglutaconsäureester analoge gelbe Farbe, als auch der Umstand, dass sie durch Salzsäure wieder in ihre Componenten zerlegt werden. Man hätte bei der Einwirkung von Anilin auf den Ester zunächst gleichfalls die Bildung eines Salzes erwartet, allein den Angaben Guthzeit's gemäss ist das Product als Anilinodicarboxylglutarsäureester aufzufassen. Das weitere Studium der Anlagerung von Basen an den di- und mono-carboxylirten Glutaconsäureester, welches Hr. Guthzeit unternommen hat, wird voraussichtlich lehren, ob eine solche Addition unter Lösung der Aethylenbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters nur durch aromatische Basen erfolgt, oder ob auch diejenigen der Fettreihe in gleichem Sinne auf den Ester einzuwirken vermögen.

Im Folgenden berichten wir über die Fortsetzung der Untersuchung des Dicarboxylglutaconsäureesters. Während das Studium bislang auf das Verhalten primärer Basen der fetten sowohl wie der aromatischen Reihe gegenüber dem Ester beschränkt blieb, haben wir die analoge Spaltung desselben auch durch ein fett-aromatisches Amin, das Benzylamin, hervorrufen können. Es hat sich ferner gezeigt, dass dieselbe Zersetzung des Esters gleichfalls durch secundäre Amine bewerkstelligt wird. Wir wählten als solche Diäthylamin und Piperidin und fanden, dass zunächst Salzbildung stattfindet und dass beim Erhitzen der Salze mit jenen Basen Spaltung in Aethylmalonat einerseits und andererseits in Diäthylamino-äthylendicarbonsäureester, bezüglich Piperidyl-äthylendicarbonsäureester vor sich geht:

$$CH\begin{matrix}\diagup CH(COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown C(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + R''NH = \begin{matrix}CH.NR'' \\ \| \\ C(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + CH_2(COOC_2H_5)_2.$$

[1]) Diese Berichte 30, 1757.

[2]) Journ. Chem. Soc. 67, 1008.

Ein besonderes Interesse beansprucht das Ergebniss des Studiums der Einwirkung aromatischer Diamine auf den Dicarboxylglutaconsäureester. Ruhemann und Sedgwick[1]) haben vor einiger Zeit gezeigt, dass durch Aethylendiamin und *m*-Phenylendiamin die Spaltung zweier Moleküle des Esters durch je ein Molekül der Basen erfolgt, gemäss der Gleichung:

$$R''(NH_2)_2 + 2\,CH\begin{matrix} \diagup CH(COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$$
$$= R''[NH \,.\, CH : C(COOC_2H_5)_2]_2 + 2\,CH_2(COOC_2H_5)_2.$$

Die Frage lag nahe, ob die Reaction in gleichem Sinne bei Anwendung aromatischer *o*-Diamine sich vollziehen würde, oder ob dieselben auf nur ein Molekül des Esters zersetzend wirken würden. Versuche, die mit dem *o*-Phenylendiamin und dem *o*-Toluylendiamin unternommen wurden, haben ergeben, dass sich der Einfluss der *o*-Stellung wie in so vielen anderen Fällen, so auch hier geltend macht und dass die Reaction in folgendem Sinne verläuft:

$$C_6H_4\begin{matrix} (1)\,NH_2 \\ (2)\,NH_2 \end{matrix} + CH\begin{matrix} \diagup C(COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown CH(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$$
$$= C_6H_4\begin{matrix} \diagup (1)\,NH \,.\, CH : C(COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown (2)\,NH_2 \end{matrix} + CH_2(COOC_2H_5)_2.$$

Experimenteller Theil.

Benzylamino-äthylendicarbonsäureester, $C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, NH \,.\, CH : C(COOC_2H_5)_2$.

Bringt man den Dicarboxylglutaconsäureester mit einem Ueberschusse von Benzylamin zusammen, so gesteht die Mischung unter Wärmeentwickelung zu einer nahezu festen Masse, welche, mit verdünnter Salzsäure und alsdann mit Wasser gewaschen, aus Alkohol in farblosen prismatischen Blättchen krystallisirt. Dieselben sind in Weingeist sowohl wie in Aether leicht löslich; sie schmelzen bei 73—74°; ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Eisenchlorid violet gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}NO_4$.

Procente:	C 64.98,	H 6.86,	N 5.05.
Gef.	»	» 64.70,	» 6.70,	» 5.25.

Diäthylamino-äthylendicarbonsäureester, $(C_2H_5)_2N \,.\, CH : C(COOC_2H_5)_2$.

Diäthylamin wirkt auf den Dicarboxylglutaconsäureester unter starker Erwärmung; das gebildete feste Reactionsproduct krystallisirt

---

[1]) Diese Berichte 28, 822.

aus Alkohol in gelben Nadeln, die sich bei 130° zersetzen; ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Eisenchlorid gelb gefärbt. Durch die Zerlegung in Diäthylamin und Dicarboxylglutaconsäureester, welche die Substanz durch Salzsäure erfährt, ist sie als das Diäthylaminsalz des Esters charakterisirt. Die Zusammensetzung $CH \langle {CH(COOC_2H_5)_2 \atop C(COOC_2H_5)_2}$, $(C_2H_5)_2NH$ wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{33}NO_8$.

Procente:	C 56.57,	H 8.19.
Gef.	»	» 56.40,	» 8.19.

Erhitzt man das Salz mit Diäthylamin im Einschlussrohre bei 100°, so geht es allmählich in Lösung und man erhält nach ein- bis zwei-stündiger Digestion eine gelbe Flüssigkeit, welche nach dem Abrauchen des Diäthylamins der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen wird. Zunächst geht bei ca. 105° ein farbloses, unter Atmosphärendruck bei 197° siedendes Oel über — es ist Aethylmalonat; das Thermometer steigt dann, und unter einem Drucke von 15 mm destillirt bei 188° ein gelbes, ätherisch riechendes Oel, welches die Formel ${CH.N(C_2H_5)_2 \atop \ddot{C}(COOC_2H_5)_2}$ des Diäthylamino-äthylendicarbonsäureesters besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{21}NO_4$.

	Procente:	C 59.26,	H 8.64,	N 5.76.
Gef.	»	» 59.10,	» 8.97,	» 5.90.

Der Ester hat die Dichte: $d^{28°}/_{28°} = 1.0435$; er löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird, wie diejenige des Benzylamino-äthylendicarbonsäureesters, durch Eisenchlorid violet gefärbt.

Analog ist das Verhalten des Piperidins gegenüber dem Dicarboxylglutaconsäureester; die Mischung äquivalenter Mengen beider Substanzen erwärmt sich und nach mehrstündigem Stehen des öligen Reactionsproductes im Exsiccator setzen sich gelbe Krystalle ab, welche voraussichtlich das Piperidinsalz des dicarboxylirten Glutaconsäureesters darstellen. Nach zweistündigem Erhitzen derselben mit Piperidin auf dem Wasserbade ist die Zersetzung unter Bildung von Aethylmalonat und Piperidyl-äthylendicarbonsäureester erfolgt. Ihre Trennung wird leicht durch fractionirte Destillation im Vacuum bewerkstelligt, nachdem zuvor das Piperidin durch Waschen des Oeles mit verdünnter Salzsäure entfernt worden ist. Zunächst destillirt der Malonsäureester, und bei 223—224° geht unter einem Drucke von

16 mm der Piperidyl-äthylendicarbonsäureester als ein zähflüssiges gelbes Oel über.

Analyse: Ber. für $H_{10}C_5N.CH:C(COOC_2H_5)_2$.

Procente: C 61.17, H 8.23.

Gef. » » 61.12, » 8.41.

Einwirkung von aromatischen Diaminen auf den Dicarboxylglutaconsäureester.

Wie in der Einleitung bemerkt, unterscheidet sich das Verhalten der *o*-substituirten aromatischen Diamine von dem des *m*-Phenylendiamins dadurch, dass je ein Molekül derselben nur ein Molekül des Esters spaltet, während die Gruppe $CH:C(COOC_2H_5)_2$ des letzteren zweimal in das *m*-Diamin eintritt. Der Vollständigkeit halber wurde auch das *p*-Phenylendiamin in den Kreis der Untersuchung gezogen; wie zu erwarten war, entsteht der entsprechende

p-Phenylendiamino-diäthylentetracarbonsäureester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}(1)\ NH.CH:C(COOC_2H_5)_2\\(4)\ NH.CH:C(COOC_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Behufs Darstellung desselben werden gleiche Gewichtsmengen des Diamins und des Dicarboxylglutaconsäureesters eine Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt, das gebildete Aethylmalonat alsdann mit Wasserdampf abdestillirt, der Rückstand zur Entfernung des unangegriffenen Diamins mit verdünnter Salzsäure gewaschen und das feste, gelbgefärbte Product in kochendem Alkohol gelöst. Aus der Lösung scheidet sich die Verbindung in seideglänzenden gelbgrünen Nadeln aus, welche bei 164—165° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{28}N_2O_8$.

Procente: C 58.92, H 6.25, N 6.25.

Gef. » » 59.15, » 6.35, » 6.32.

o-Phenylendiamino-äthylendicarbonsäureester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}(1)\ NH.CH:C(COOC_2H_5)_2\\(2)\ NH_2\end{matrix}.$$

Seine Gewinnung gelingt leicht, wenn man das *o*-Phenylendiamin mit dem Dicarboxylglutaconsäureester in derselben Weise behandelt, wie das *m*- und *p*-Diamin. Man erhält alsdann die Verbindung aus Alkohol in schwach gelben, bei 92—93° schmelzenden Prismen, welche sehr leicht in Weingeist, schwerer in Aether löslich sind.

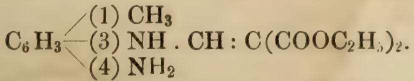
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O_4$.

Procente: C 60.43, H 6.47, N 10.07.

Gef. » » 60.18, 60.26, » 6.72, 6.77, » 10.12.

Das gleiche Verhalten zeigt das (*a-*) *o*-Toluylendiamin und führt zur Bildung des

(*a-*) *o*-Toluylendiamino-äthylendicarbonsäureesters,



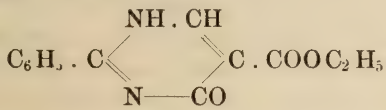
Derselbe wird leicht von kochendem Alkohol aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gelblichen Prismen, welche bei ca. 140° sintern und bei 145—146° schmelzen.

Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt.

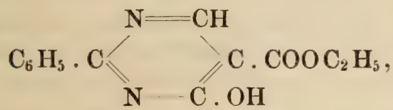
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{20}N_2O_4$.

	Procente:	C 61.64,	H 6.84,	N 9.59.
Gef.	»	» 61.73,	» 7.14,	» 9.64.

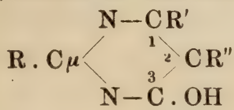
Im Anschluss an diese Mittheilung wollen wir die Resultate der weiteren Untersuchung[1]) der sich vom Pyrimidin ableitenden Klasse von Verbindungen berichten, welche als Product der Einwirkung von Amidinen auf den Dicarboxylglutaconsäureester sich der oben geschilderten Versuchsreihe anpasst. Es war zunächst der aus diesem Ester unter dem Einflusse von Benzamidin entstehende Phenylpyrimidoncarbonsäureester von der Formel:



oder



welcher unsere Aufmerksamkeit bislang in Anspruch nahm. Die aus demselben durch Hydrolyse hervorgehende Säure ist isomer mit der im Laufe seiner Arbeiten über die Imidoäther aus dem durch Einwirkung von Oxalessigester auf Benzamidin von Pinner[2]) gewonnenen Phenyloxypyrimidincarbonsäure. Die beiden Säuren unterscheiden sich constitutionell in der relativen Stellung des Hydroxyls zu der Carboxylgruppe. Bedient man sich der von diesem Forscher vorgeschlagenen Nomenclatur, welche in dem Formelschema:



ihren Ausdruck findet, so wird man die von Pinner dargestellte Säure als μ-Phenyl-3-oxy-1-carbonsäure, die von dem Einen von uns

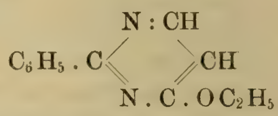
---

[1]) Ruhemann, diese Berichte **30**, 821; Ruhemann und Hemmy, diese Berichte **30**, 1488.

[2]) Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892, pg. 257.

beschriebene Säure dagegen als μ-Phenyl-3-oxy-2-carbonsäure bezeichnen. Während letztere bei 265° unter Kohlensäureentwickelung in das bei 207—208° schmelzende Phenylpyrimidon (Phenyloxypyrimidin) übergeht, erleidet — wie wir erst später aus der Pinnerschen Monographie entnahmen — auch jene, und zwar bei 247°, eine analoge Zersetzung unter Bildung einer bei 199° schmelzenden Substanz[1]), welche mit der unserigen trotz des um 8—9° differirenden Schmelzpunktes identisch sein muss. Pinner hat das Phenyloxypyrimidin nicht näher untersucht, die wenigen Angaben, welche er über die von ihm dargestellte Verbindung macht, reichen zum Vergleich mit der von uns gewonnenen Verbindung nicht aus.

Folgende Versuche mögen zur näheren Charakteristik des Phenyloxypyrimidins dienen.

Phenyl-äthoxyl-pyrimidin,  ,

entsteht leicht, wenn man das Silbersalz des Phenyloxypyrimidins mit einem Ueberschusse von Aethyljodid vier Stunden lang bei 100° im Einschlussrohre erhitzt. Das Aethyljodid wird alsdann abgedampft und das äthoxylirte Pyrimidin dem Rückstande mit Aether entzogen. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus dem ätherischen Extracte verbleibt ein Oel, welches unter einem Drucke von 24 mm bei 180° kocht. Die Verbindung stellt eine farblose, blau fluorescirende Flüssigkeit dar, die in einer Kältemischung von Eis und Salz nicht erstarrt und die Dichte: $d^{19°}/_{19°} = 1.1204$ besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7N_2O \cdot C_2H_5$.

Procente: C 72.00, H 6.00, N 14.00.

Gef. » » 71.87, » 6.25, » 13.88.

Den Aether gewinnt man auch, wenn man das Phenyloxypyrimidin mit der äquivalenten Menge Kali in methylalkoholischer Lösung und einem Ueberschusse von Methyljodid bei 100° erhitzt. Er hat basische Eigenschaften, mit Salzsäure bildet er ein in farblosen Prismen krystallisirendes Salz, welches sich leicht in Wasser löst; auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung fällt das Chlorplatinat als fleischfarbiger, krystallinischer, bei 200° sich zersetzender Niederschlag aus, welcher bei 100° getrocknet die Zusammensetzung

$$(C_{10}H_7N_2O \cdot C_2H_5)_2 \cdot H_2PtCl_6$$

hat.

Analyse: Ber. Procente: Pt 24.17.

Gef. » » 24.03.

---

[1]) Ebenda pg. 259.

Phenylchlorpyrimidin, $C_6H_5.C\Big\langle\begin{matrix} N = CH \\ N - C.Cl \end{matrix}\Big\rangle CH.$

Erwärmt man ein Gemenge von Phenyloxypyrimidin mit etwas mehr, als der berechneten Quantität Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade und fügt nach beendigter Einwirkung unter guter Kühlung Wasser zu dem halbfesten Reactionsproducte, so erhält man eine kaum gefärbte Substanz, welche sich in Alkohol leicht löst und daraus in farblosen, bei 74° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7N_2Cl$.

Procente: C 62.99, H 3.67, N 14.70, Cl 18.63.
Gef. » » 62.97, » 4.04, » 14.75, » 18.57.

Nach Pinners Angaben[1]) besitzt das entsprechende Phenylmethylchlorpyrimidin keine basischen Eigenschaften; das Phenylchlorpyrimidin wird zwar nicht von verdünnter Salzsäure aufgenommen, es löst sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur leicht in der concentrirten Säure, allein auf Zusatz von Wasser zu der sauren Lösung wird das Phenylchlorpyrimidin wieder abgeschieden. Unzweifelhaft besteht das gechlorte Pyrimidin in der chlorwasserstoffsauren Lösung als Salz, welches jedoch durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird. Platinchlorid, gelöst in concentrirter Salzsäure, fällt aus einer Solution des Phenylchlorpyrimidins in derselben Säure einen aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher mit concentrirter Salzsäure gewaschen und alsdann im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung: $(C_{10}H_7N_2Cl)_2.H_2PtCl_6$ besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 24.59.
Gef. » » 24.58.

Phenylaminopyrimidin, $C_{10}H_7N_2.NH_2$.

Dasselbe wird erhalten durch zehnstündiges Erhitzen des Phenylchlorpyrimidins mit alkoholischem Ammoniak auf 150°. Der nach dem Abdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand wird durch Waschen mit Wasser vom Salmiak befreit und das in Wasser sehr schwer lösliche Phenylaminopyrimidin in kochendem Weingeist gelöst. Aus der Lösung krystallisirt die Verbindung in farblosen derben Prismen, welche, ausser in Alkohol, in Chloroform und Benzol löslich sind. Beim Erhitzen der Substanz im Schmelzröhrchen zeigt sie ein eigenthümliches Verhalten: bei ungefähr 120° erweicht sie, ein Theil des Röhreninhalts wird alsdann durch die im Inneren der Masse erfolgende Dampfbildung emporgetrieben, wo er wieder erstarrt, während

[1]) loc. cit. p. 246.

der in dem unteren Ende der Capillare zurückbleibende Rest bei 138—139° schmilzt. Dieses Verhalten deutet einen Gehalt von Krystallwasser an. Die mit Material verschiedener Darstellung angestellten Analysen lassen darauf schliessen, dass die Verbindung ½ Mol. Krystallwasser enthält, gleichviel ob sie bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknet worden ist.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz: Ber. für $C_{10}H_9N_3 + {}^1/_2 H_2O$.

Procente: C 66.67, H 5.56, N 23.33.

Gef. » » 66.44, 66.40, » 5.85, 5.81, » 23.31, 23.65.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

Gef. Procente: C 66.67, H 5.88.

Das dem Körper anhaftende Krystallwasser entweicht erst bei 120°; der Verlust der bei dieser Temperatur bis zur Gewichtsconstanz erhitzten lufttrockenen Substanz entspricht in der That ½ Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3 . {}^1/_2 H_2O$.

Procente: H_2O 5.00.

Gef. » » 5.02, 4.99.

Die 1—2 Stunden auf 120° erhitzte Verbindung stellt bei dieser Temperatur einen farblosen Syrup dar; derselbe gesteht beim Abkühlen im Exsiccator zu einem Firniss, welcher beim kurzem Stehen an der Luft unter Aufnahme von Wasser zu einer harten Masse erstarrt, die nunmehr die gleichen Eigenschaften zeigt wie die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz. Dieses Verhalten des Phenylaminopyrimidins hat uns um so mehr überrascht, als Pinner[1]) bei dem Phenylmethylaminopyrimidin — dasselbe wurde aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt — ein analoges Verhalten nicht beobachtet zu haben scheint.

Das salzsaure Phenylaminopyrimidin ist in Wasser leicht löslich. Das Chlorplatinat bildet gelbe, bei 225° sich zersetzende Nadeln, welche die Zusammensetzung $(C_{10}H_9N_3)_2 . H_2PtCl_6$ besitzen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.87.

Gef. » » 25.56.

Durch Erhitzen der Base mit Acetanhydrid entsteht das Phenylacetaminopyrimidin. Nach einstündigem Kochen wird die Lösung in Wasser gegossen und die sich dabei ausscheidende Acetylverbindung in siedendem Wasser gelöst, von welchem sie schwer aufgenommen wird. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Substanz in prismatischen Blättchen, welche in Alkohol leicht löslich sind und bei 174—175° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7N_2.NH.C_2H_3O$.

Procente: C 67.60, H 5.16, N 19.71.

Gef. » » 67.78, » 5.70, » 19.68.

[1]) loc. cit. p. 247.

Das acetylirte Phenylaminopyrimidin besitzt noch den Charakter einer Base; es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und bildet ein Chlorplatinat, welches auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung in hellgelben Nadeln gefällt wird, die sich bei 258° zersetzen.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{11}N_3O)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 23.27.

Gef. » » 23.32.

Benzoylchlorid wirkt gleichfalls mit Leichtigkeit auf die Base ein und führt zum Phenyl-benzoylamino-pyrimidin. Das durch halbstündiges Erhitzen des Phenylamidopyrimidins mit dem Säurechlorid erhaltene Product wird in Wasser gegeben, das sich ausscheidende, nach einiger Zeit erstarrende Oel mit kohlensaurem Natron gewaschen und die Substanz in kochendem Weingeist gelöst, aus welchem sie in bei 141° schmelzenden, in Alkohol sowohl wie in Aether löslichen, farblosen Blättchen krystallisirt. Die Formel $C_{10}H_8N_3.COC_6H_5$ wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O$.

Procente: N 15.27.

Gef. » » 15.21.

Das benzoylirte Phenylaminopyrimidin ist in verdünnter Salzsäure unlöslich.

Es sei zum Schlusse bemerkt, dass wir unsere Studien über den Dicarboxylglutaconsäureester fortsetzen.

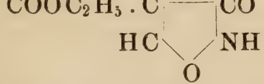
Cambridge, Gonville und Caius College.

---

371. S. Ruhemann: Notiz über die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dicarboxylglutaconsäureester.

(Eingegangen am 13. August.)

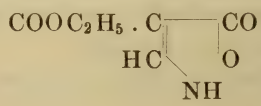
Vor kurzer Zeit[1]) habe ich über diese Reaction berichtet, welche zu einer Verbindung führte, deren Eigenschaften mich zu der Annahme der Constitution:



für dieselbe führten und die ich von einem dem Isoxazolon isomeren Typus, dem Pyroxolon, ableitete. Zu dieser Ansicht wurde ich ganz

[1]) Diese Berichte **30**, 1083.

besonders durch die Thatsache verleitet, dass in dem methylirten Derivate des Esters das Alkyl mit dem Stickstoff vereinigt ist. Steht auch mit dieser Formel weiterhin der stark saure Charakter im Einklange, so sehe ich mich doch veranlasst, der Ansicht Claisen's[1]) beizupflichten, welche er in einer meinem Berichte folgenden Notiz entwickelt. In Gemeinschaft mit Haase hat dieser Forscher die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Aethoxymethylenmalonsäureester studirt und ist dabei zu derselben Verbindung gelangt, welche ich aus dem Hydroxylamin und dem Dicarboxylglutaconsäureester erhalten habe. Dieselbe spricht er als Abkömmling des Isoxazolons an und begründet seine Ansicht durch die im Verhalten zwischen den Derivaten des Isoxazolons und denjenigen des Pyrazolons bestehende Analogie und ferner durch das Ergebniss der unter seiner Leitung von Uhlenhuth[2]) ausgeführten Untersuchung über die aus den Silbersalzen der Isoxazolone entstehenden alkylirten Derivate. In denselben ist die Kohlenwasserstoff-Gruppe gleichfalls mit dem Stickstoff vereinigt, es findet daher bei ihrer Bildung eine Verschiebung der Doppelbindung statt. Die letztere Arbeit ist mir erst später zu Gesicht gekommen; das Resultat derselben, sowie dasjenige, welches die kürzlich erschienene Mittheilung von Rabe[3]) bringt, führen in der That zu dem Schlusse, dass der in Frage stehenden Substanz die Formel für Isoxazoloncarbonsäureester:



zukommt, welche von dem ersteren Ausdrucke in der gegenseitigen Stellung des Sauerstoffs und Stickstoffs differirt.

Cambridge, Gonville u. Caius College.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1480.
[2]) Ann. d. Chem. 296, 37.
[3]) Diese Berichte 30, 1614.

372. Alexander Nahke: Ueber Dithiënylphenylmethan und einige Nitro- und Amido-Derivate, sowie ihre Sulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Univers.-Laborat. Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Töhl habe ich die Condensation von Thiophen mit Aldehyden eingehender studirt und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit.

Der früheren Mittheilung[1]) habe ich hinzuzufügen, dass das Dithiënylphenylmethan sowie seine drei Mononitroderivate in weit besserer Ausbeute unter gleichzeitiger Vereinfachung des Verfahrens erhalten werden, wenn man anstatt der Extraction mit verdünntem Alkohol die Destillation mit überhitztem Wasserdampf anwendet. Dithiënylphenylmethan geht relativ am leichtesten über, verträgt jedoch die höchste Wasserdampftemperatur, welche man hierbei am besten bis auf 190° steigert, während man den Kolben im Oelbad ebenfalls auf dieselbe Temperatur erhitzt. Handelt es sich um eins der besprochenen Nitroderivate, so steigert man die Wasserdampftemperatur gegen Ende auf 200—210°; bei höherer Temperatur tritt theilweise Zersetzung ein unter Entwickelung von Schwefligsäure. Während mit Wasserdampf von 100° alle vier genannten Körper nur spurenweise übergehen, erreicht man auf jene Weise binnen kurzer Zeit eine vollkommene Isolirung der reinen Verbindungen von den im Kolben verbleibenden, schwarzen, kohligen Rückständen.

Aus 20 g Thiophen wurden so 8 g Dithiënylphenylmethan erhalten; ferner ergaben je 30 g Thiophen 30 g *m*-, 25 g *o*- und 26 g *p*-Nitroverbindung. Früher betrug die Ausbeute, mit Ausnahme der Metanitroverbindung, etwa nur ein Drittel der jetzigen.

Man vermeide bei Destillation der Nitroderivate, den Wasserdampfstrom zu unterbrechen, ohne das Oelbad zu entfernen, da sonst ein Verpuffen des Kolbeninhaltes stattfindet.

Das Baryumsalz der Dithiënylphenylmethantrisulfonsäure, $[C_6H_4SO_3 . (C_4H_2S . SO_3)_2CH]_2Ba_3$, enthält man auf folgende Weise: In 20 ccm durch Eis gekühlte, rauchende Schwefelsäure werden 1—2 g fein gepulvertes oder besser mit geglühtem und gewaschenem Sand verriebenes Dithiënylphenylmethan binnen kurzer Zeit eingetragen, und das Gemisch sofort in dünnem Strahle unter Umrühren in Eiswasser gegossen; man sättigt mit Baryumcarbonat und kocht auf. Setzt man das Eindampfen des Filtrates bis zur Extractconsistenz fort und lässt an der Luft trocknen, so erhält man das Baryumsalz mit 8 Molekülen Krystallwasser als amorphes Pulver, welches in

[1]) Diese Berichte 29, 2204.

Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol garnicht löslich ist. 0.4824 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 180° 0.0436 g an Gewicht.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 9.34.
Gef. » » 9.04.

Analyse des bei 180° getrockneten Salzes:
Ber. Procente: Ba 29.37.
Gef. » » 29.03.

Erhitzt man das Salz auf 200°, so bräunt es sich und löst sich nicht mehr klar in Wasser.

Die freie Säure zersetzt sich beim Eindampfen ihrer Lösung.

Das Calciumsalz enthält lufttrocken ebenfalls 8 Moleküle Krystallwasser.

Analyse des bei 180° getrockneten Salzes:
Ber. Procente: S 28.93.
Gef. » » 28.74.

In analoger Weise werden die Salze der drei Nitrophenyldithiënylmethantrisulfonsäuren erhalten, welche lufttrocken ebenfalls Krystallwasser enthalten.

Analyse des bei 170—180° getrockneten metanitrophenyl-dithiënylmethantrisulfonsauren Baryums.
Ber. Procente: Ba 27.64, S 21.52.
Gef. » » 27.09, » 20.86.

Das Kupfersalz ist ein äusserst hygroskopisches, grünes Pulver. Das Salz wurde bei 170—180° getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Cu 15.01.
Gef. » » 14.46.

Es wurden ferner hergestellt das Natriumsalz, Calciumsalz sowie die Baryum- und Calcium-Salze der beiden anderen Nitroderivate.

m-Amidophenyl-dithiënyl-methan, $C_6H_4NH_2 . (C_4H_3S)_2CH$.

6 g *m*-Nitrophenyldithiënylmethan werden in 80 ccm Alkohol gelöst, concentrirte Salzsäure und Zinn zugefügt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 1½—2 Stunden erwärmt; das Reactionsgemisch wird noch heiss vom Zinn abfiltrirt, noch mit etwa 50 ccm concentrirter Salzsäure versetzt, bei eintretender Trübung abermals bis zur Lösung erwärmt und zur Krystallisation stehen gelassen. Man erhält 7.5 g Zinndoppelsalz der Base in schön ausgebildeten Nadelbüscheln, welche bei 210—220° unter Schwärzung sich zersetzen.

Dieses Zinndoppelsalz ist in wenig heissem Wasser löslich, während es beim Verdünnen der Lösung dissociirt. Aus demselben kann man die Base durch Abscheiden mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether gewinnen; am zweckmässigsten zersetzt man es jedoch

mit einer warmen Lösung von Natriumacetat und schüttelt mit Aether aus. Nach Verdampfen des Aethers hinterbleibt das Metaamidophenyldithiënylmethan als ein gelbes Oel, welches nach und nach vollkommen zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Aus Petroläther erhält man es in weissen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 73—74°; löslich in Benzol, Chloroform, heissem Alkohol. Die Ausbeute beträgt 3.6 g; es ist eine schwache Base, deren Salze in Wasser dissociiren. Das HCl-Salz bildet farblose Nadeln, die sich an der Luft röthen und bei 225—235° zersetzen; seine salzsaure Lösung, mit Arsensäure erhitzt, giebt eine intensiv violetrothe Färbung.

Die heisse salpetersaure Lösung des Salzes wurde mit Silbernitrat versetzt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.54.
Gef. » » 11.05.

Aus dem Filtrat vom Chlorsilber krystallisirt beim Erkalten das salpetersaure Salz der Base fast quantitativ in farblosen Nädelchen aus.

Analyse: Ber. Procente: N 8.38.
Gef. » » 9.29.

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_4NH_2 . (C_4H_3S)_2CH . HCl)_2PtCl_4$, erhält man, wenn man eine warme salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt, welche vorher ebenfalls mit Salzsäure vermischt wurde. Beim Erkalten krystallisirt es in gelben Blättchen aus.

Analyse: Ber. Procente: Pt 20.44.
Gef. » » 20.09.

Die Acetylverbindung der Base, $(C_6H_4NH . CH_3CO) . (C_4H_3S)_2CH$, erhält man durch mehrstündiges Erhitzen derselben mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Man schüttelt das Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt die ausgeschiedene halbfeste Masse aus Alkohol um. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 115°.

Analyse: Ber. Procente: S 20.45.
Gef. » » 20.83.

Während die Salze der nicht acetylirten Base im Wasser schon dissociiren, wird die Acetylverbindung erst beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in ihre Componenten zerlegt.

Das *p*-Amidophenyl-Dithienylmethan erhält man, analog der *m*-Verbindung, durch Reduction des entsprechenden Nitroderivates mittels Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zunächst ebenfalls als Zinndoppelsalz, dessen Lösung man mittels Natriumacetat zersetzt und durch Aether extrahirt; die Base hinterbleibt beim Verdampfen des Aethers als bald erstarrendes Oel. Aus Petroläther

krystallisirt sie in farblosen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 84—85°. Das salzsaure Salz bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 205—215°.

Analyse des HCl-Salzes:

Ber. Procente: Cl 11.54.
Gef. » » 11.49.

Das salpetersaure Salz krystallisirt aus der heissen salpetersauren Lösung der Base in farblosen Nädelchen, welche in kaltem salpetersaurem Wasser fast unlöslich sind.

Die Acetylverbindung der Base erhält man durch Vermischen der auf dem Wasserbade geschmolzenen Verbindung mit Essigsäureanhydrid; die Reaction tritt augenblicklich ein, indem das Gemisch erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in farblosen Blättchen, die bei 142—143° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser erweichen dieselben nach und nach; schneller tritt die Verseifung beim Kochen mit verdünnter Natronlauge ein.

Analyse: Ber. Procente: S 20.45.
Gef. » » 20.67.

Das *o*-Amidophenyl-dithiënylmethan erhält man durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mittels Zinkstaub in alkoholischer Essigsäurelösung auf dem Wasserbade. Nach mehreren Stunden ist die Reaction vollendet. Die heiss filtrirte Lösung wird mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt die Base als Oel, welches erst nach längerer Zeit erstarrt und dann aus Petroläther in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 59—60° krystallisirt; die Ausbeute ist geringer, als die der *m*- und *p*-Derivate. Das salzsaure Salz erhält man am besten, indem man die Base in wenig heissem Alkohol löst und starke Salzsäure zufügt; farblose Nadeln, welche ebenso wie die analogen *m*- und *p*-Salzsäuresalze in Wasser vollkommen dissociiren.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.54.
Gef. » » 10.96.

Das salpetersaure Salz krystallisirt aus der heissen salpetersauren Lösung der Base in farblosen Nädelchen, die in kaltem salpetersaurem Wasser fast unlöslich sind.

Das Platindoppelsalz erhält man aus der heissen salzsauren Lösung der Base durch Zusatz von salzsaurer Platinchloridlösung in Form gelber Blättchen.

Die Acetylverbindung der Base erhält man durch Erwärmen derselben mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Aus Alkohol krystallisirt sie in farblosen Blättchen, die zwischen 153 und 154° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 20.45.
Gef. » » 20.99.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird die Acetylverbindung in ihre Componenten gespalten.

Die Baryumsalze der *o*-, *m*- und *p*-Amidophenyl-dithienylmethantrisulfonsäuren erhält man durch Eintragen der fein gepulverten Amidoverbindungen in durch Eis gekühlte rauchende Schwefelsäure, Sättigen durch Baryumcarbonat, Aufkochen und Eindampfen des Filtrates. Zur Analyse wurden die Salze mehrere Stunden bei 160—170° getrocknet. Die Salze stellen amorphe Pulver dar, welche beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung verkohlen. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol.

Analyse des Meta-Derivates:

Ber. Procente: Ba 28.80.
Gef. » » 29.28.

Analyse des Para-Derivates:

Ber. Procente: Ba 28.80.
Gef. » » 29.22.

---

373. A. Nahke: Ueber die Condensation von Jodthiophen mit Benzaldehyd, sowie von Thiophen mit einigen Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chem. Univers.-Laborat. Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

In ähnlicher Weise wie Dithiënylphenylmethan erhält man Dijoddithiënyl-phenylmethan, $C_6H_5.(C_4H_2JS)_2CH$, durch Condensation von Jodthiophen mit Benzaldehyd. Man verfährt folgendermaassen: 15 g Jodthiophen werden mit 8 g Benzaldehyd und 15 g Chloroform vermischt, etwa 25 g Phosphorpentoxyd zugefügt und das Gemisch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird das überschüssige Phosphorsäureanhydrid mit Wasser zersetzt, das Gemisch mit Chloroform ausgeschüttelt und, nach Verdampfen des letzteren, in wenig Aether gelöst. Durch Zusatz von etwa dem dreifachen Volum Petroläther und kräftiges Schütteln wird hierauf ein dunkles Harz abgeschieden; man giesst von demselben ab, verdampft den Aether und befreit das zurückbleibende Oel durch kurze Zeit andauernden Wasserdampfstrom von überschüssigem Benzaldehyd und Jodthiophen. Nun fügt man wenig Aether und Alkohol zu und lässt zur Krystallisation stehen. Aus Aether umkrystallisirt, bildet das Dijoddithiënyl-phenylmethan kleine, abgestumpfte, weisse Nadeln vom Schmp. 89°. Die Ausbeute beträgt 4 g; leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: J 49.90, S 12.62.
Gef. » » 49.79, » 13.00.

Auch ein Trithiënylmethan, $(C_4H_3S)_3CH$, erhält man nach der von mir angegebenen Methode unter Anwendung von Thiophenaldehyd anstatt Benzaldehyd. Man verfährt auf folgende Weise: Thiophenaldehyd (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) werden mit etwa dreifachem Gewichte Aether verdünnt und Phosphorpentoxyd im Ueberschuss (etwa 2 Mol.) zugefügt, worauf $^1/_2$—1 Stunde am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt wird; man lässt noch einige Zeit stehen, zersetzt das überschüssige Phosphorpentoxyd mit Wasser, extrahirt mit Aether und destillirt mit Wasserdampf zunächst von 100⁰ zur Entfernung etwa überschüssigen Thiophenaldehyds; dann von 180—200⁰ in der für die Darstellung des Dithiënyl-phenylmethans beschriebenen Weise. Das Trithiënylmethan scheidet sich im Destillate als hellgelbes, allmählich erstarrendes Oel ab und bildet, aus Petroläther umkrystallisirt, farblose feste Nadelbüschel, welche bei 49—50⁰ schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Aether, heissem Alkohol. Aus 3 g Thiophenaldehyd wurde 1 g Trithiënylmethan erhalten.

Analyse: Ber. Procente: S 36.64.
Gef. » » 35.99.

Zur Darstellung des Dithiënyl-*m*-tolylmethans, $C_6H_4(CH_3)$. $(C_4H_3S)_2CH$, vermischt man *m*-Tolylaldehyd (1 Mol.) mit Thiophen (2 Mol.) und etwa dem gleichen Volum Chloroform, setzt Phosphorpentoxyd im Ueberschuss zu und erwärmt im Wasserbade 1 Stunde am Rückflusskühler.

Die weitere Operation ist gleich der eben beschriebenen. Mit Wasserdampf von 180—200⁰ geht das Dithiënyl-*m*-tolylmethan als gelbes Oel über, welches durch Aether extrahirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt, das reine Product als ein bei 210—220⁰ bei etwa 20 mm Druck siedendes hellgelbes Oel liefert.

Es war eigentlich zu erwarten, dass das Dithiënyl-*m*-tolylmethan einen niedrig schmelzenden Körper darstellen würde, da die Substitution von Phenylresten im Triphenylmethan durch Thiënylreste, sowie der Eintritt einer Methylgruppe in die Metastelle des Phenylrestes den Schmelzpunkt erheblich erniedrigen (Triphenylmethan, Schmp. 93⁰; Dithiënylphenylmethan, Schmp. 74—75⁰; Trithiënylmethan, Schmp. 49 bis 50⁰; Diphenyltolylmethan, Schmp. 59.5⁰); dennoch konnte das Dithiënyl-*m*-tolylmethan selbst in Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden; es bildet vielmehr (bei gewöhnlicher Temperatur) ein dickflüssiges, hellcitronengelbes, klares Oel.

Analyse: Ber. Procente: S 23.70.
Gef. » » 24.07.

Zur Darstellung des Dithiënyläthans, $(C_4H_3S)_2CH.CH_3$, werden Paraldehyd (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) mit etwa dem doppelten Gewichte Chloroform vermischt, in Eiswasser abgekühlt und auf einen Ueberschuss (etwa 2 Mol.) von Phosphorpentoxyd ge-

gossen; die Reaction wird durch Kühlung gemässigt, falls ein allzustarkes Sieden eintritt, und ein Verlust an Thiophen durch Anwendung des Rückflusskühlers vermieden. Gegen Ende der Reaction erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, zersetzt das überschüssige Phosphorpentoxyd mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und destillirt nach Verjagen des Aethers mit Wasserdampf, welchen man am zweckmässigsten auf 150^0 erhitzt, obgleich das Dithiënyläthan auch mit Wasserdampf von 100^0 schon flüchtig ist; dasselbe geht als hellgelbes Oel über und wird aus dem Destillat durch Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet und wiederholt fractionirt. Zwischen 270 und 280^0 geht das Dithiënyläthan als schwach gelb gefärbtes Oel über. Sein Geruch erinnert an den des Diphenylmethans, ist jedoch weit schwächer; es ist in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich.

Analyse:	Ber. Procente:	S	32.99.
	Gef. »	»	32.83.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde eine krystallinische, wasserlösliche Säure in geringen Mengen erhalten.

Das Dithiënylpropan, $(C_4H_3S)_2CH . CH_2 . CH_3$, wurde in analoger Weise wie das Dithiënyläthan durch Condensation von Thiophen mit Propionaldehyd erhalten, konnte jedoch von Condensationsproducten des Propionaldehyds selbst durch wiederholtes Fractioniren nicht vollkommen befreit werden. Die Analyse des bei ca. 290^0 übergehenden, schwach gelb gefärbten Oeles ergab bei mehreren Darstellungen immer 1.5—2 pCt. zu wenig Schwefel.

Analyse:	Ber. Procente:	S	30.77.
	Gef. »	»	29.24, 28.83.

Die Ausbeute betrug 3.5 g aus 16 g Thiophen.

Das Dithiënylheptan, $(C_4H_3S)_2CH . (CH_2)_5 . CH_3$, wurde auf folgende Weise gewonnen: Oenanthol (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) werden mit etwa dem 3-fachen Gewichte Chloroform vermischt und portionsweise Phosphorpentoxyd eingetragen, bis das ins Sieden gerathende Gemisch (Rückflusskühler) bei erneutem Zusatz von Phosphorpentoxyd nicht weiter siedet. Man erwärmt noch einige Zeit am Rückflusskühler und verfährt weiter wie oben bei Dithiënyläthan angegeben. Die Temperatur des Wasserdampfes steigert man bis auf 180^0. Man fractionirt im Vacuum, wobei das Dithiënylheptan als hellgelbes Oel zwischen 200 und 203^0 übergeht. Aus 16 g Thiophen wurden 2.9 g reinen Productes erhalten.

Analyse:	Ber. Procente:	24.25.
	Gef. »	23.67.

Leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und heissem Alkohol.

---

374. A. Nahke: Ueber α-Dithiënyläthylmethylketon oder Acetyl-α-Dithiënyläthan, $CH_3CO . C(C_4H_3S)_2 . CH_3$.

(Eingegangen am 14. August.)

Diacetyl (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) werden mit etwa dem 3-fachen Gewichte Chloroform vermischt und Phosphorpentoxyd in kleinen Portionen zugefügt, bis das ins Sieden gerathende Gemisch bei erneutem Zusatz des Condensationsmittels nicht mehr weiter siedet; alsdann verfährt man wie bei Dithiënylheptan angegeben. Das übergehende Oel wird durch Aether extrahirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Man erhält alsdann das Acetyl-Dithiënyläthan als ein bei 315—320° übergehendes citrongelbes Oel. Aus 16 g Thiophen wurden 2.3 g reinen Productes erhalten.

Analyse:	Ber. Procente:	S	27.12.
	Gef. »	»	26.77.

Zum Nachweis der Ketogruppe wurde der Körper mit Phenylhydrazin zur Reaction gebracht; nachdem durch Erwärmen die Reaction eingeleitet worden ist, siedet das Gemisch selbstständig weiter. Nach Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins durch Essigsäure, hinterblieb ein braunes, dickflüssiges Oel, aus dem jedoch kein krystallinisches Product erhalten werden konnte; es musste daher auf eine Reinigung desselben durch Umkrystallisiren verzichtet werden. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse:	Ber. Procente:	N	8.56.
	Gef. »	»	7.82.

0.68 g Keton ergaben 0.864 g Hydrazon, die theoretisch berechnete Menge beträgt 0.991 g.

Auf Grund der Erfahrung, dass Thiophen mit α-Diketonen eine Condensation eingeht, wurde versucht eine analoge Reaction von Thiophen mit α-Ketonsäuren zu bewirken. Das Resultat einer Einwirkung von Thiophen auf Brenztraubensäure war jedoch eine in Wasser unlösliche, ölige, in Alkalien äusserst leicht lösliche Säure und Acetothiënon, welches letztere durch seinen Siedepunkt von 214° und den Schmelzpunkt seines Hydrazones von 96° identificirt wurde.

375. A. Nahke: Ueber Dithiënyläthan und Dithiënyläthylene sowie die Condensation von Thiophen mit Benzotrichlorid durch Aluminiumchlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

In gleicher Weise wie aus Paraldehyd erhält man Dithiënyläthan durch Condensation von Acetal und Thiophen mit Phosphorpentoxyd. Nach wiederholtem Fractioniren erhält man es als ein zwischen 270 und 280° siedendes hellgelbes Oel.

Dithiënylmonochloräthan, $(C_4H_3S)_2CH . CH_2Cl$.

54 g Monochloracetal und 60 g Thiophen werden mit 120 g Chloroform und 30 g Aether vermischt und in das Gemisch 75 g Phosphorpentoxyd nach und nach eingetragen, falls hierbei ein zu lebhaftes Sieden eintritt, wird durch Eiswasser gekühlt. Gegen Ende der Reaction erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, indem man noch von Zeit zu Zeit etwas Phosphorpentoxyd (im Ganzen etwa 40 g) zufügt. Nach dem Erkalten zersetzt man das überschüssige Phosphorsäureanhydrid mit Wasser, schüttelt mit Chloroform aus, verdampft letzteres und destillirt mit Wasserdampf von 130—140° (bei 170° tritt theilweise Salzsäure-Abspaltung ein). Das Dithiënylmonochloräthan geht hierbei als gelbes Oel in reichlicher Menge über. Man schüttelt mit Aether aus, trocknet über Chlorcalcium und fractionirt im Vacuum, wobei man das reine Product als ein unter ca. 25 mm Druck bei 200—205° siedendes hellgelbes Oel erhält. Ausbeute 23 g. Das Dithiënylmonochloräthan ist ein fast geruchloses Oel, welches unter 22 mm Druck bei 180—181° siedet; bei gewöhnlichem Druck destillirt, spaltet es Salzsäure ab und geht dabei in symmetrisches Dithiënyläthylen über.

Analyse des Dithiënylchloräthans.

Ber. Procente: Cl 15.54, S 28.01.
Gef. » » 15.90, » 27.45.

In gleicher Weise wie aus Monochloracetal erhält man Dithiënylmonochloräthan aus Dichloräther und Thiophen vermittelst Phosphorpentoxyd, wobei (1 Mol.) Salzsäure entweicht.

Ber. Procente: Cl 15.54, S 28.01.
Gef. » » 15.60, » 27.71.

Um symmetrisches Dithiënyläthylen, Thiophen-Stilben, zu erhalten, unterwirft man das Dithiënylmonochloräthan einer wiederholten Destillation unter gewöhnlichem Druck; unter lebhafter Salzsäureentwickelung erhält man schliesslich ein Destillat, welches in der Vorlage erstarrt. Die krystallinische Masse wird von anhaftendem Oele durch Abpressen auf Thonplatten befreit. Durch Umkrystalli-

siren aus Petroläther erhält man das Thiophen-Stilben als gelbliche Nadeln, welche bei 125° schmelzen. Dasselbe lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren.

Analyse: Ber. Procente: S 33.33.
Gef. » » 33.67.

Das Thiophen-Stilben-Dibromid erhält man, indem man zu einer auf — 10° abgekühlten ätherischen Lösung von Thiophen-Stilben die berechnete Menge Brom in ätherischer Lösung von ebenfalls — 10° zufügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dibromid als weisses krystallinisches Pulver aus, welches abfiltrirt und mit etwas kaltem Aether gewaschen wird. Bei 128° zersetzt sich das Dibromid unter Verkohlung und Entwickelung von Bromdämpfen.

Analyse: Ber. Procente: Br 45.45.
Gef. » » 45.22.

Dithiënylmonobromäthan erhält man, indem man (2 Mol.) Thiophen mit (1 Mol.) Monobromacetal und etwa dem gleichen Volum Chloroform vermischt, und die Condensation wie oben bei Dithiënylmonochloräthan angegeben durch Phosphorsäureanhydrid bewirkt.

Das Dithiënylmonobromäthan siedet unter 30 mm Druck bei 200—210° unter theilweiser Abspaltung von Bromwasserstoff und bildet so ein schwach gelbgrün gefärbtes, fluorescirendes Oel.

Aus 20 g Thiophen wurden nur 2.5 g erhalten; die Ausbeute ist also erheblich geringer, als bei dem entsprechenden Chlorderivat.

Die Analyse ergab zu wenig Brom.

Ber. Procente: Br 29.30.
Gef. » » 27.80.

Dithiënyldichloräthan. 55 g Dichloracetal und 50 g Thiophen werden mit 100 g Chloroform vermischt und nach und nach 100 g Phosphorsäureanhydrid zugefügt und wie bei Dithiënylmonochloräthan angegeben, weiter verfahren. Die Temperatur des Wasserdampfes darf 140° nicht überschreiten, da sonst theilweise Salzsäureabspaltung erfolgt. Das Dithiënyldichloräthan siedet unter 18 mm Druck bei 190—195°. Man erhält es als farbloses Oel, welches nach etwa eintägigem Stehen in grossen glasglänzenden Prismen auskrystallisirt und schliesslich ganz erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 32°. Aus 50 g Thiophen wurden 30 g reinen Productes erhalten. Dasselbe ist nur im Vacuum unzersetzt destillirbar.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.00, S 24.33.
Gef. » » 26.82, » 24.31.

Löst man Dithiënyldichloräthan in der fünffachen Gewichtsmenge etwa 12-procentiger alkoholischer Kalilauge, so spaltet es unter beträchtlicher Wärmeentwickelung Salzsäure ab und geht bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommen in Dithiënylmonochloräthylen über, welches durch Destillation im Vacuum voll-

kommen rein erhalten wird. Es bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches unter einem Druck von etwa 23 mm bei 170—180° siedet. Unter gewöhnlichem Druck siedet es nicht unzersetzt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.67, S 28.26.
Gef. » » 15.58, » 27.82.

Der Versuch, Thiophen mit Benzotrichlorid zu condensiren, wurde angestellt in der Hoffnung ein Trithiënylphenylmethan zu erhalten. 20 g Benzotrichlorid wurden mit 25 g Thiophen und 30 g Petroläther vermischt und nach und nach etwa 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Das Reactionsgemisch wurde mit Eiswasser behandelt, um überschüssiges Aluminiumchlorid zu zersetzen, und mit Wasserdampf von 180° destillirt, wobei ein in der Vorlage erstarrendes Oel überging. Die Analyse und der Schmelzpunkt (74°) ergaben jedoch, dass die entstandene Verbindung mit dem von mir früher[1]) beschriebenen Dithiënylphenylmethan identisch war.

Analyse: Ber. Procente: S 25.00.
Gef. » » 24.59.

---

376. M. Gomberg: Tetraphenylmethan.

(Eingegangen am 11. August.)

Seit Kekulé und Franchimont[2]) das Triphenylmethan entdeckt haben, wurden wiederholt Versuche gemacht, das analoge Tetraphenylmethan darzustellen. Haemilian[3]) verfuhr zu diesem Zwecke nach der Methode von Baeyer, indem er Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Triphenylcarbinol und Benzol einwirken liess. Auch Friedel und Crafts's Reaction, von so allgemeinem Erfolg in anderen Fällen, versagte hier, da stets das anscheinend beständigere Triphenylmethan entsteht, ob man von Tetrachlorkohlenstoff oder Benzotrichlorid ausgeht[4]). Neulich hat auch Waga[5]) versucht, das Tetraphenylmethan darzustellen, indem er das sehr reactionsfähige Magnesiumdiphenyl auf Tetrachlorkohlenstoff und Benzotrichlorid einwirken liess. Es sei noch erwähnt, dass Weisse[6]), auf Veranlassung von Prof. V. Meyer, Versuche zum selben Zwecke angestellt hat, und dass es ihm gelungen ist, das Triphenylmethan mit Thiophen zu condensiren.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2205.

[2]) Diese Berichte 5, 907. [3]) Diese Berichte 7, 1209.

[4]) Friedel und Crafts, Comp. rend. 1877, 153; Ann. d. Chim. et le Phys. 1884, I, 497; E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 254; Magati, diese Berichte 12, 1468; Schwartz, diese Berichte 14, 1523.

[5]) Ann. d. Chem. 282, 330. [6]) Diese Berichte 28, 1538.

Ich habe versucht, dieses Problem auf einem ganz anderen Wege zu lösen. Es ist durch die Untersuchungen von Thiele[1]) und Thiele und Heuser[2]) bekannt geworden, dass die Azokörper der Fettreihe sich hauptsächlich von denjenigen der aromatischen Reihe darin unterscheiden, dass sie ihren Stickstoff sehr leicht abspalten, und dabei öfters ein neues Molekül durch die Vereinigung der zwei Reste sich bildet. So entsteht Tetramethylbernsteinsäure aus Azoisobuttersäure[3]).

Ich habe mir nun die Frage vorgelegt, wie sich ein Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5$ verhalten würde? Das centrale Kohlenstoffatom muss doch in einem gewissen Maasse die Eigenschaften der Fettkörper beibehalten, da seine vier Valenzen an vier einwerthige Radicale vertheilt sind. Im Falle dieser Azokörper die gewünschten Eigenschaften besitzen sollte, musste er beim Erhitzen Stickstoff abspalten, und die Reaction musste nach einer, oder nach beiden folgenden Gleichungen verlaufen:

$$(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5 = N_2 + (C_6H_5)_3C.C_6H_5$$

$$\left\{\begin{array}{l}(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5\\(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5\end{array}\right. = 2N_2 + \begin{array}{l}(C_6H_5)_3\dot{C}\\(C_6H_5)_3\dot{C}\end{array} + \begin{array}{l}\dot{C}_6H_5\\\dot{C}_6H_5\end{array}.$$

Diese Vermuthung hat sich bestätigt. Der Azokörper giebt den gesammten Stickstoff bereits bei $110-120^0$ ab. Diphenyl konnte nicht in den Spaltungsproducten nachgewiesen werden, und daraus kann man schliessen, dass auch kein Hexaphenyläthan entstand. Indessen ist es geglückt, einen Körper zu isoliren, der seiner Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach als das gesuchte Tetraphenylmethan zu betrachten ist. Leider war die Ausbeute an diesem Körper gering, und es soll die Methode noch verbessert werden.

Triphenylmethanhydrazobenzol, $(C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_5$.

Triphenylbrommethan[4]) (1 Molekül) wird in Aether gelöst und mit Phenylhydrazin (2 Moleküle) versetzt. Augenblicklich scheidet sich ein dicker Brei von dem krystallinischen Phenylhydrazinhydrobromid ab. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zur Vollendung gebracht. Die Aetherlösung wird von dem Niederschlage abfiltrirt und eingedampft. Der Hydrazokörper scheidet sich in grossen schönen Krystallen ab, in beinahe quantitativer Ausbeute. Aus Aether oder Benzol umkrystallisirt, ist er ganz rein.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{22}N_2$.

Procente: N 8.00.

Gef. » » 8.17.

---

[1]) Ann. d. Chem. **271**, 127.
[2]) Ann. d. Chem. **290**, 30.
[3]) Ann. d. Chem. **290**, 39.
[4]) Ann. d. Chem. **227**, 110.

Dieser Körper wird sehr leicht zu dem entsprechenden Azokörper oxydirt; bereits der Sauerstoff der Luft bewirkt diese Oxydation, und der Körper färbt sich dabei gelb. Aus diesem Grunde war es schwer, eine genaue Schmelzpunktsbestimmung zu machen. Derselbe schmilzt jedoch bei ungefähr 135°. In Alkohol gelöst verwandelt er sich zum grössten Theil in den Azokörper. Die Hydrazoverbindung ist eine schwache Base, und ihre ätherische Lösung giebt Salze mit trockner Salzsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure u. s. f.

Triphenylmethanazobenzol, $(C_6H_5)_3C . N : N . C_6H_5$.

Die oben beschriebene Hydrazoverbindung wird durch die meisten Oxydationsmittel zu dem entsprechenden Azoderivat oxydirt. Die besten Resultate wurden jedoch nach dem folgenden Verfahren erhalten. Der fein gepulverte Hydrazokörper wurde mit wenig Aether übergossen und mit Amylnitrit versetzt. Nach Zusatz von wenigen Tropfen Acetylchlorid tritt die Reaction ein, die Hydrazoverbindung geht allmählich in Lösung, und an ihrer Stelle scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag von Triphenylmethanazobenzol ab. Zur völligen Reinigung wird er aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Schmp. 111°.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{20}N_2$.

Procente:	C 86.21,	H 5.75,	N 8.05.
Gef. »	» 85.98,	» 5.85,	» 8.17.

Tetraphenylmethan, $\frac{C_6H_5}{C_6H_5} > C < \frac{C_6H_5}{C_6H_5}$.

Schon bei 110° fängt der Azokörper an seinen Stickstoff abzuspalten, und bei 120—130° ist die Gasentwickelung vollendet. Eine Bestimmung des so entwichenen Stickstoffs ergab 7.52 pCt., während die Theorie 8.00 pCt. verlangt.

Die Zersetzung geht bei niedriger Temperatur vor sich, wenn man ein wenig Kupferbronze zugiebt. Die Reaction verläuft dann schon bei 105° sehr stürmisch. Platinmohr wirkt in derselben Weise. Eine Lösung des Azokörpers im Toluol oder Xylol giebt beim Kochen Stickstoff ab, jedoch ist in diesem Falle die Zersetzung nicht vollständig. Nach vielen Vorversuchen hat das folgende Verfahren die besten Resultate geliefert.

8 g von dem Azokörper wurden in kleinen Mengen zu 1 g Kupferbronze, die in einem Kölbchen bis 110° erhitzt wurde, zugegeben, und die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit umgerührt. Als keine Stickstoffentwickelung mehr zu bemerken war, wurde der Rückstand in heissem Benzol aufgenommen, und von dem Kupferpulver abfiltrirt. Beim Eindampfen blieb eine braune zähe Masse zurück. Diese wurde unter grossen Schwierigkeiten nur theilweise zur Krystallisation ge-

bracht, indem man sie mit ganz wenig Benzol versetzte und 2—3 Tage stehen liess. Die Krystalle wurden dann abfiltrirt, mit Petroleumäther auf dem Thonteller gewaschen und aus heissem Benzol mehrmals umkrystallisirt. Die langen schneeweissen Krystalle schmolzen bei 267.5⁰ (uncorr.). Aus 8 g Azokörper wurden 0.3 g von reinem Tetraphenylmethan erhalten. Wiederholte Versuche mit kleinen Mengen haben ergeben, dass bei der Zersetzung der Azoverbindung durch Erhitzen stets der bei 267⁰ schmelzende Körper gebildet wird.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{20}$.

Procente: C 93.75, H 6.25.

Gef. » » 93.32, » 6.36.

Der Körper ist in Aether, Ligroïn, Eisessig unlöslich; dagegen in heissem Benzol löslich. Derselbe schmilzt, wie schon erwähnt, bei 267.5⁰ (uncorr.). Die ausserordentlich grosse Erhöhung des Schmelzpunktes von 92⁰ bei Triphenylmethan zu 267⁰ bei dem Tetraphenylderivat, findet ihre Analogie in der Differenz zwischen den Schmelzpunkten des Tri- und Tetraphenyläthans, nämlich 53⁰ und 224⁰. Auch muss in Betracht gezogen werden, dass durch die Substitution des letzten Wasserstoffatoms im Methan durch eine Phenylgruppe die Analogie zwischen Tri- und Tetraphenylmethan in einem gewissen Maasse verschwindet. Es sei noch erwähnt, dass Tripenylmethanthiophen bei 239⁰ schmilzt.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Naphtalin vorgenommen. Da nur eine kleine Menge von dem Tetraphenylmethan zur Verfügung stand, wurde die Anwendbarkeit dieser Methode zuerst mit einem analog constituirten Körper geprüft. Hierzu wurde Triphenylmethan gewählt. Concentrationen von 1.30 – 2.50 pCt. wurden angewendet und lieferten dabei ausserordentlich gute Resultate.

Molekulargewichtsbestimmung:

Lösungsmittel: Naphtalin. Formel: $\frac{69 \times p}{c} = m$.

p = Substanz in 100 Theilen Lösungsmittel.
c = Gefrierpunktserniedrigung.

I. Triphenylmethan $m = C_{19}H_{16} = 244$.

Lösungsmittel. g	Substanz. g	p.	⁰ C.	m.
9.830	0.1273	1.295	0.370	241.
	0.2435	2.477	0.690	249.

II. Tetraphenylmethan $m = C_{25}H_{20} = 320$.

Lösungsmittel. g	Substanz. g	p.	⁰ C.	m.
8.220	0.1052	1.28	0.289	306.

Das Molekulargewicht sowie der hohe Schmelzpunkt schliessen in diesem Falle alle bisher bekannten phenylirten Aethane und Aethylene von der gleichen empirischen Zusammensetzung aus. Die Möglichkeit, dass vielleicht das noch unbekannte unsymmetrische

Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2(C_6H_5)$, hier vorliege, ist schon durch die Art der Synthese unwahrscheinlich gemacht worden. Versuche zur völligen Entscheidung dieser Frage werden unternommen werden.

Nicht nur Phenylhydrazin, sondern auch substituirte Hydrazine wirken sehr leicht auf Triphenylbrommethan ein. Diese Untersuchung wird fortgesetzt werden, und vielleicht wird es auf diese Weise gelingen, ein Brom- oder ein Nitro-Tetraphenylmethan zu erhalten, dessen Constitution sich leichter feststellen lassen wird.

Zum Schluss möchte ich noch Hrn. Prof. V. Meyer für das Interesse, welches er an der Ausführung dieser Arbeit genommen hat, meinen besten Dank aussprechen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

377. Fr. Fichter und Eugen Gully: Ueber die $\delta\varepsilon$-Heptensäure.

(Eingegangen am 14. August.)

In einer früheren Veröffentlichung[1]) ist eine Methode angegeben worden zur Synthese von $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren. Auf ganz analogem Wege gelangt man auch, wie schon dort angedeutet, zu $\delta\varepsilon$-ungesättigten Säuren, und im Nachstehenden beschreiben wir die Versuche, die uns zur $\delta\varepsilon$-Heptensäure geführt haben.

Acetyladipinsäureester.

Der Acetyladipinsäureester wird gewonnen durch Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Natracetessigester. Diese Reaction giebt sehr schlechte Ausbeuten, die durch Verwendung von Kaliumacetessigester etwas verbessert werden konnten. Der Acetyladipinsäureester siedet bei einem Druck von 12 mm bei 160°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}O_5$.

Procente: C 59.00, H 8.20.

Gef. » » 58.92, » 8.31.

Der Ester liefert bei der Ketonspaltung Perkins[2]) ω-Acetylvaleriansäure, bei der Säurespaltung Adipinsäure neben Essigsäure.

Reduction des Acetyladipinsäureesters. ε-Oxy-α-äthyladipinsäure.

Gleiche Mengen von Acetyladipinsäureester und Alkohol werden bis zur Trübung mit Wasser vermischt und dann mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge vierprocentigen Natriumamalgams

---

[1]) Fichter, diese Berichte, 29, 2367.

[2]) Journ. of the chem. Soc. 57, 229.

reducirt, während man die Lösung mit Hilfe von Salzsäure möglichst neutral hält. Die vom Quecksilber abgegossene Natriumsalzlösung enthält eine in Aether schwer, in Wasser sehr leicht lösliche Säure, die durch Ausäthern als bräunlicher Syrup, gemischt mit Adipinsäure (die immer nebenher entsteht), gewonnen wird. Die Adipinsäure lässt sich durch Behandlung mit Chloroform, in welchem sie unlöslich ist, entfernen.

Es ist uns nicht gelungen, die neue syrupöse Säure in den festen krystallisirten Zustand überzuführen. Hingegen gaben uns die Analysen ihrer Salze den gewünschten Aufschluss über die Natur der Substanz.

Baryumsalz: in Wasser sehr leicht löslich, dunstet zu einer spröden, glasigen, leicht zerreiblichen Masse ein.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5Ba$.

Procente: Ba 42.15.

Gef. » » 42.08.

Calciumsalz: verhält sich wie das Baryumsalz.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5Ca$.

Procente: Ca 17.54.

Gef. » » 17.46.

Silbersalz: fällt gallertartig aus, verwandelt sich beim Trocknen in ein amorphes Pulver; lichtempfindlich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5Ag_2$.

Procente: Ag 53.35.

Gef. » » 53.24.

Die Säure hat demnach die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_5$ und ist entstanden nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad COO\,.\,C_2H_5 \\ CH_3\,.\,CO\,.\,\dot{C}H\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COO\,.\,C_2H_5 + H_2 + 2\,H_2O \end{array}$$

Acetyladipinsäureester

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad COOH \\ = CH_3\,.\,CH(OH)\,.\,\dot{C}H\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOH + 2\,C_2H_5OH. \end{array}$$

Heptanol-6-säure-1-methylsäure-5.

Wir bezeichnen sie als ε-Oxy-α-äthyladipinsäure.

Destillation der ε-Oxy-α-äthyladipinsäure.

Die syrupöse Säure wurde in kleinen Portionen aus kleinen Kölbchen destillirt. Das Destillat enthielt im wesentlichen zwei Säuren, von denen die eine mit Wassserdampf flüchtig war.

Die flüchtige Säure, aus ihren Salzen freigemacht, stellt ein farbloses Oel vom Geruch der ungesättigten Säuren dar und siedet bei 222—224°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2$.

Procente: C 65.62, H 9.38.

Gef. » » 65.51, » 9.31.

Sie ist isomer mit A. Schmidt's $\beta\gamma$-Heptensäure (Heptylensäure)[1]) und zwar ist sie als $\delta\varepsilon$-Heptensäure aufzufassen, entstanden nach der Gleichung:

$$CH_3 . CH(OH) . \overset{COOH}{\dot{C}H} . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH = CO_2 + H_2O$$

ε-Oxy-α-äthyladipinsäure

$$+ CH_3 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH.$$

$\delta\varepsilon$-Heptensäure
2-Hepten-7-säure

Von ihren Salzen wurden dargestellt und analysirt:

Calciumsalz: krystallisirt aus heisser Lösung mit 1 Mol. Wasser in glänzenden Blättchen.

Silbersalz: fällt in farblosen Flocken, auch in heissem Wasser fast unlöslich.

Cadmiumsalz: scheidet sich beim Eindunsten amorph in Häuten ab. Wahrscheinlich wasserfrei.

Die $\delta\varepsilon$-Heptensäure addirt in Schwefelkohlenstofflösung Brom unter Bildung eines öligen Dibromids.

Sehr wichtig ist das Verhalten des Bromwasserstoffadditionsproductes der $\delta\varepsilon$-Heptensäure, da es einen Fingerzeig giebt für die Charakterisirung der bis jetzt unbekannten $\delta\varepsilon$-ungesättigten Säuren überhaupt.

Das durch Zusammenbringen der $\delta\varepsilon$-Heptensäure mit bei 0^0 gesättigtem Bromwasserstoff erhaltene ölige Hydrobromid wurde sofort mit Wasser gekocht und verwandelte sich dabei, unter Austausch von Brom gegen Hydroxyl, in die δ-Oxyheptansäure, welche in Form ihrer Salze analysirt wurde.

Baryumsalz: in Wasser leicht löslich, zerfällt beim Verdunsten schliesslich zu Pulver, das schon bei $80-90^0$ schmilzt.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$.

	Procente:	Ba 32.09.
Gef.	»	» 32.17.

Silbersalz: farbloser pulvriger Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}O_3Ag$.

	Procente:	C 33.33, H 5.15, Ag 42.46.
Gef.	»	» 33.24, » 5.28, » 42.66.

Die freie Säure charakterisirt sich als δ-Oxysäure dadurch, dass sie beim Aufkochen mit Salzsäure jedesmal zum Theil in ein neutrales Lacton übergeht, das aber seinerseits nach dem Ausschütteln sich sehr leicht wieder in die Oxysäure zurückverwandelt; es ist dies das unbeständige δ-Heptolacton.

---

[1]) Ann. d. Chem. 255, 77.

Es muss hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass gerade die Bildung eines unbeständigen δ-Lactons bei der Behandlung des Hydrobromids mit Wasser für die δε-Stellung der Doppelbindung in der ursprünglichen ungesättigten Säure beweisend ist. Bei analoger Behandlung liefert eine αβ-ungesättigte Säure eine beständige β-Oxysäure, eine βγ- und γδ-ungesättigte Säure aber ein beständiges γ-Lacton, während eine εζ-ungesättigte Säure vermuthlich wieder eine beständige Oxysäure ergeben würde.

Neben der mit Wasserdampf flüchtigen Säure resultirt aus der trocknen Destillation der ε-Oxy-α-äthyladipinsäure noch eine zweibasische, aus Wasser krystallisirende, nicht flüchtige Säure vom Schmp. 130°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

	Procente:	C 55.81,	H 6.97.
Gef.	»	» 55.65,	» 7.12.

Wir bezeichnen sie als **Aethylidenadipinsäure** und schreiben ihr folgende Constitution zu:

$$\begin{array}{c} COOH \\ CH_3 . CH : \dot{C} . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH \end{array}$$

Sie ist aus der ε-Oxy-α-äthyladipinsäure durch Abspaltung von Wasser entstanden.

Basel, August 1897. Universitätslaboratorium.

---

378. Fr. Fichter und Werner Langguth: Ueber die α-Oxy-α-methyladipinsäure und die δε-Hexensäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Von zweibasischen Oxysäuren, respective den entsprechenden Lactonsäuren sind schon eine Anzahl verschiedener Typen der trockenen Destillation unterworfen worden. Fittig[1]) hat mit seinen Schülern in dieser Hinsicht die γ-Lacton-β-carbonsäuren sehr ausführlich studirt; an seine Untersuchungen lehnen sich an die Arbeiten über δ-Lacton-γ-carbonsäuren[2]) und über δ-carboxylirte ε-Oxysäuren[3]).

Bei allen diesen Säuren stehen die Hydroxylgruppe und die mittelständige Carboxylgruppe, die bei der Destillation abgespalten werden, an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, und ausnahmslos nimmt in der als Hauptproduct sich bildenden einbasischen ungesättigten Säure die Doppelbindung den Platz zwischen eben diesen beiden Kohlenstoffatomen ein.

---

[1]) Ann. d. Chem. 255, 1. [2]) Fichter, diese Berichte 29, 2367.
[3]) Vergl. vorstehende Abhandlung.

Wie verhält es sich nun aber, wenn die Hydroxylgruppe und die abzuspaltende Carboxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom stehen?

Auch die Beantwortung dieser Frage hat Fittig mit Tümpel [1]) in Angriff genommen mit der Destillation der Methylglutolactonsäure. Die Arbeit ist leider unvollendet geblieben.

Wir haben das Problem zu lösen versucht an einer Säure, die Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppe am δ-Kohlenstoffatome (von der endständigen Carboxylgruppe an gerechnet) führt, und geben im Folgenden die Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

α-Oxy-α-methyladipinsäure.

Die von L. Wolff [2]) beschriebene Acetobuttersäure wurde mit Cyankalium und Salzsäure behandelt [3]), das entstandene Nitril mit Salzsäure verseift und die Lösung hierauf ausgeäthert. Man gewinnt so eine zuerst syrupöse Säure, die aber bald erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Aether-Petroläther in kleinen Nadeldrusen vom Schmelzpunkt 92° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_5$.

Procente:	C 47.72,		H 6.82.
Gef. »	» 47.90, 47.82, 47.77,	»	6.72, 6.78, 6.80.

Die Säure ist somit eine δ-Oxydicarbonsäure, entstanden nach folgenden Formeln:

$$\underset{\text{Acetobuttersäure}}{CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH} \rightarrow CH_3.\overset{CN}{\dot{C}}(OH).CH_2.CH_2.CH_2.COOH$$

$$\rightarrow CH_3.\overset{COOH}{\dot{C}}(OH).CH_2.CH_2.CH_2.COOH.$$

α-Oxy-α-methyladipinsäure, Hexanol-5-säure-1-methylsäure-5.

Die entsprechende Lactonsäure, die Capro-δ-lacton-δ-carbonsäure, entsteht aus der α-Oxy-α-methyladipinsäure durch längeres Erhitzen auf 100°, ist aber ausserordentlich hygroskopisch und unbeständig.

Die Erdalkalisalze der α-Oxy-α-methyladipinsäure sind sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar, das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

Destillation der α-Oxy-α-methyladipinsäure.

Die reine krystallisirte Säure wurde in kleinen Portionen aus kleinen Kölbchen destillirt. Das Product enthält, neben Spuren eines Lactons, zwei mit Wasserdampf flüchtige, einbasische, ungesättigte Säuren und eine nicht flüchtige, zweibasische, ungesättigte Säure.

Die Trennung der beiden flüchtigen Säuren gelang mit Hilfe ihrer Baryumsalze.

[1]) Ann. d. Chem. 256, 56. [2]) Ann. d. Chem. 216, 130.

[3]) Block, Kreckeler und Tollens, Ann. d. Chem. 238, 287.

Das eine derselben ist in Alkohol nahezu unlöslich. Es erwies sich als das Baryumsalz der früher beschriebenen $\gamma\delta$-Hexensäure[1]), die namentlich auch durch die Eigenschaften ihres Cadmiumsalzes leicht identificirt werden konnte.

Das in Alkohol leicht lösliche Baryumsalz konnte nur schwierig gereinigt werden. Ihm liegt eine Säure zu Grunde, die wir als $\delta\varepsilon$-Hexensäure ansprechen. Sie siedet bei 202—204° und erstarrte nicht im Kältegemisch.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_2$.

Procente: C 63.16, H 8.77.

Gef. » » 62.80, 63.21, 62.93, » 8.77, 8.74, 8.80.

Folgende Salze wurden dargestellt und analysirt:

Baryumsalz: scheidet sich wasserfrei in Form kleiner Krystallblättchen aus. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Calciumsalz: weisse krystallinische Masse, enthält 1 Mol. Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cadmiumsalz: amorphe Ausscheidungen. Wasserfrei.

Silbersalz: gallertartiger Niederschlag.

Der Constitutionsnachweis dieser neuen Hexensäure wird durch folgenden Versuch erbracht:

Die neue Hexensäure addirt leicht Bromwasserstoff; das Hydrobromid wurde ohne weiteres mit Wasser gekocht.

Wir erhielten so das von L. Wolff[2]) dargestellte Capro-δ-lacton, das durch seinen Siedepunkt, seine leichte Ueberführbarkeit in δ-Oxycapronsäure und hauptsächlich durch die merkwürdigen Eigenschaften des δ-oxycapronsauren Silbers identificirt werden konnte.

Wie schon in der vorstehenden Abhandlung betont wurde, kann nur eine $\delta\varepsilon$-ungesättigte Säure bei dieser Reaction — Anlagerung von Bromwasserstoff und Ersatz des Broms durch Hydroxyl — ein δ-Lacton liefern; die Entstehung des Capro-δ-lactons ist also ein sicherer Beweis für die Constitution der neuen Hexensäure als $\delta\varepsilon$-Hexensäure.

Nach diesen Resultaten muss die Zersetzung der α-Oxy-α-methyladipinsäure bei der trocknen Destillation folgendermaassen formulirt werden:

COOH
$CH_3.C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ ↗ $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.COOH$ ($\gamma\delta$-Hexensäure)
α-Oxy-α-methyladipinsäure ↘ $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ ($\delta\varepsilon$-Hexensäure)

Die beiden Hexensäuren entstehen in ungefähr gleicher Menge nebeneinander.

[1]) Diese Berichte 29, 2367. [2]) Ann. d. Chem. 216, 135.

Neben diesen bildet sich, wie oben erwähnt, noch eine zweibasische ungesättigte Säure vom Schmelzpunkt 153°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4$.

Procente:	C 53.16,	H 6.33.
Gef. »	» 53.04, 53.35,	» 6.50, 6.34.

Wir haben auch die Salze dieser Säure untersucht. Ueber ihre Constitution jedoch können wir noch nichts angeben.

Basel, August 1897. Universitätslaboratorium.

379. Ed. Lippmann und Carl Regensdorfer: Ueber Einwirkung von Dichloräthylamin auf Aethylamin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Dichloräthylamin, dieses interessante Derivat des Aethylamins, wurde bekanntlich von Wurtz entdeckt und durch Einwirkung von Chlor auf Aethylamin erhalten. Später zeigte Tscherniak[1]), dass die Chloratome an Stickstoff gebunden sind, indem er mittels Reaction auf Zinkäthyl Triäthylamin erhielt. Auch verbesserte er die Darstellung des Chlorids, indem er statt Chlor Chlorkalk verwendete. Kekulé[2]) betrachtet diese Verbindung als substituirten Chlorstickstoff, mit welcher Annahme die von Seliwanoff[3]) gefundene Zersetzung derselben durch Wasser in unterchlorige Säure und Aethylamin in bester Uebereinstimmung sich befindet. Nach der Untersuchung von Heumann und Pierson[4]) wirkt das Chlorid substituirend ein als Chlorüberträger auf Anilin und Toluidin, sodass unter Rückbildung von Aethylamin gechlorte Derivate dieser Basen gebildet werden.

Meyer und Ambühl[5]) sowie Constam[6]) hofften aus Aethylamin und Dichloräthylamin Azokörper zu erhalten.

$$C_2H_5.NCl_2 + C_2H_5.NH_2 = 2HCl + C_2H_5.N:N.C_2H_5.$$

Diese Hoffnung ging aber nicht in Erfüllung.

Zur Darstellung des Chlorids bedienten wir uns der oben erwähnten vortrefflichen Methode von Tscherniak, welche gestattet, dasselbe rein in beliebiger Menge darzustellen. Das Präparat stellt ein gelbes, scharf riechendes Oel dar, welches zwischen 86—90° unverändert destillirt.

[1]) Diese Berichte 9. [2]) Lehrbuch. [3]) Diese Berichte 16.
[4]) Diese Berichte 16. [5]) Diese Berichte 8. [6]) Dissertation.

Analyse: Ber. für $C_2H_5NCl_2$.

Procente: Cl 62.28.

Gef. » » 62.17.

Das für unsere Versuche benöthigte Aethylamin wurde durch Zersetzung von Aethylaminchlorhydrat mittels dreifacher Gewichtsmenge Kalk in einer eisernen Retorte bei schwacher Erwärmung hergestellt. Das so erhaltene Destillat wurde wiederholt mit Baryumoxyd destillirt, bis es den Sdp. 20° zeigte. Bei der Reaction von Dichloräthylamin auf Aethylamin verfahren wir auf folgende Weise: 22 g Chlorid werden aus einem Scheidetrichter zu 40 g Aethylamin (in Ueberschuss), welches sich in einem mit Eis und Kochsalz gut gekühlten Kolben befindet, langsam zutropfen gelassen, wobei heftige Reaction eintritt. Wird nicht gut gekühlt oder erfolgt der Zutritt des Chlorids zu rasch, so kann ein Theil des Kolbeninhalts explosionsweise herausgeschleudert werden. Nach 3 Stunden ist gewöhnlich alles Chlorid eingetragen; es wird dann der Kolben mit einem ebenfalls mit einer Kältemischung gefüllten Schlangenkühler verbunden, um sich 24 Stunden überlassen zu bleiben. Nach dieser Zeit findet sich der Boden des Kolbens mit einer reichlichen Ausscheidung von Aethylaminchlorhydrat bedeckt, die von einer leicht beweglichen, flüchtigen Flüssigkeit benetzt wird. Dieselbe wird abgegossen, der Krystallbrei so lange mit absolutem Aether extrahirt, bis das ätherische Extract Silberlösung nicht mehr fällt. Das letztere wird mit Vorsicht so lange am Wasserbade destillirt, als noch Aether und Aethylamin übergehen. Dass das Alkylamin vom Aether mit Salzsäure leicht getrennt werden kann, ist einleuchtend. Der Kolbenrückstand wird im Vacuum bei 10 mm Druck fractionirt und nach oftmaliger Wiederholung dieser Operation eine zwischen 35—39° siedende Flüssigkeit gewonnen. Die so erhaltene wasserhelle Flüssigkeit zeigt einen campherähnlichen Geruch, ist mit Wasser mischbar und reagirt stark alkalisch, bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillirbar. Die Base war, wie wir uns bald überzeugten, noch durch einen chlorhaltigen Körper, wahrscheinlich unverändertes Dichloräthylamin, verunreinigt. Dasselbe lässt sich, selbst wenn nur Spuren vorhanden, qualitativ leicht nachweisen, wenn man den mit der Substanz benetzten Glasstab in Wasser taucht, dann verdünnte Jodkaliumlösung und einige Tropfen verdünnter Salzsäure zufügt, wo dann sich sofort oder nach einiger Zeit Jod ausscheidet, das mit Schwefelkohlenstoff die bekannte Färbung giebt. Eine Chlorbestimmung nach Carius lehrte, dass der Chlorgehalt der Substanz 3.4—3.59 pCt. beträgt, was einem Procentgehalt an Chlorid von 5.8 pCt. entspricht. Die Elementaranalyse ergab, da die Anwesenheit des Chlorids den Kohlenstoffgehalt drückt, zu niedrige Zahlen. In Procenten C 60.19, H 12.7. Damit nun das noch unveränderte Chlorid zur Reaction gebracht wird, wurde der Kolbeninhalt nach vollendeter Reaction zunächst im Wasser-

bade, dann nach der Ueberfüllung im Einschmelzrohre unter Druck bis 100° erhitzt. Nach vollendeter Digestion konnte leicht der unveränderte Halogengehalt der Lösung constatirt werden. Ebensowenig führten Erhitzen mit Kalilauge und alkoholischem Natriumäthylat im Bombenrohre zum Ziele. Im letzteren Falle entstand nach Victor Meyer Acetonitril, indem 2 Moleküle Salzsäure abgespalten wurden.

Die Trennung dieses letzteren Productes von unserer Base durch fractionirte Destillation im Vacuum war voraussichtlich undurchführbar[1]). Die Bildung von Salzen konnte zur Trennung von dieser Verunreinigung auch nicht verwerthet werden, da diese ersteren durch Hydrolyse wie wir gleich sehen werden, der Spaltung unterliegen. Da nach Heumann und Pierson das Chlorid mit Anilin oder besser mit Anilinchlorhydrat erhitzt Dichloranilin und Aethylamin liefert, so versuchten wir leider vergeblich die Entchlorung des Products durch Erhitzen mit gewogenen Mengen salzsauren Anilins zu bewerkstelligen. Ein aliquoter Theil unseres Materials verharzte bei 100°, ein grösserer bei 150° im Einschmelzrohre, und als wir den Röhreninhalt im Vacuum fractionirten, konnte der Chlorgehalt des bei 30—35° destillirenden Antheils leicht erkannt werden. Baeyer[2]) hat bereits vor geraumer Zeit bewiesen, dass durch Schwefelwasserstoff das Dichloräthylamin in Aethylaminchlorhydrat übergeführt wird. Als wir unser Gemenge dieser Einwirkung unterwarfen, konnte die Bildung einer eigenthümlich riechenden, wie es scheint schwefelhaltigen Substanz beobachtet werden.

Die Methode, welche hier zum Ziele führte, war die Behandlung des noch chloridhaltigen Gemenges mit Aluminiumamalgam nach H. Wislicenus, wobei das Chlorid ebenfalls in Aethylaminchlorhydrat umgewandelt wird.

Das nach obigen Angaben frisch bereitete Amalgam wurde langsam in die ätherische Lösung unserer Base eingetragen. Nach einiger Zeit wurden einige Tropfen Wasser zugefügt, dann wieder Amalgam und so fort. Wir tauchten den Kolben in Eiswasser, verbanden denselben mit einem Kühler und liessen unter öfterem Schütteln 20 Stunden stehen. Der filtrirte Aether wurde mit Chlorcalcium einige Tage stehen gelassen, dann am Wasserbade destillirt, der Rückstand im Vacuum fractionirt. Der bei 30° siedende Antheil enthielt noch Spuren Chlorid; er wurde von der zwischen ca. 35—37° übergehenden Fraction getrennt. Letztere erwies sich als chlorfrei. 0.2502 g gaben nach Carius mit Salpetersäure und Silbernitrat behandelt nur unwägbare Spuren einer Trübung.

[1]) Wegen Coincidenz der Siedepunkte.

[2]) Ann. d. Chem. 117.

$$\text{Analyse: Ber. für } C_2H_5 . N<\begin{array}{c}CH_3\\ \cdot\\ CH\\ CH\\ \cdot\\ CH_3\end{array}>NH.$$

Procente: C 63.14, H 12.28, N 24.56.

Gef. » » 63.04, » 12.69, » 24.26.

Zunächst bildet sich wahrscheinlich vorübergehend ein intermediäres Product:

$$C_2H_5 . NCl_2 + 4C_2H_5 . NH_2 = 2C_2H_5 . NH_2 . HCl + C_2H_5 . N<\begin{array}{c}CH_3\\ \cdot\\ CH . NH_2\\ CH . NH_2\\ \cdot\\ CH_3\end{array},$$

welches unter Verlust von Ammoniak in Aethyldiäthylidendiamin von der Formel

$$C_2H_5 . N<\begin{array}{c}CH_3\\ \cdot\\ CH\\ CH\\ \cdot\\ CH_3\end{array}>NH$$

übergeht.

42 g Chlorid gaben mit 70 g Aethylamin, wie oben erwähnt, behandelt 60 g salzsaures Aethylamin, also die berechnete Menge.

Die Base zeigt, wie bereits erwähnt worden, alkalische Reaction, riecht ähnlich dem Campher, reducirt in der Wärme ammoniakalische Silbernitratlösung zum schönen Silberspiegel, ebenso Sublimatlösung zu metallischem Quecksilber und Kaliumbichromat zu Chromoxyd. Wasser allein scheint nicht zu zersetzen, wohl aber findet bei Gegenwart von Säure eine hydrolytische Spaltung [1]) statt, und zwar scheinen sich Salzsäure und Oxalsäure verschieden von Schwefelsäure etc. zu verhalten. Bei Gegenwart der ersteren Säuren findet stets reichliche Bildung von Aldehyd statt, der durch Destillation getrennt, leicht durch seinen charakteristischen Geruch, wie durch sein Reductionsvermögen gegen salpetersaures Silber nachgewiesen werden konnte. Der Rückstand bei der Destillation enthielt Ammoniak, welches als Ammoniumplatinchlorid und Sulfat nachgewiesen wurde, ferner wahrscheinlich Aethylaminchlorhydrat, und, wenn als Säure Salzsäure oder Oxalsäure verwendet wurden, eine die Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirende Base, welche bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht aufgefunden werden konnte. Das Aethyldiäthylidendiamin reducirt nicht Kupferlösung.

[1]) Diese leichte Spaltbarkeit durch Säuren zeigen auch andere Aethyliden im Molekül enthaltende Basen z. B. Aethylidenharnstoff.

Die Spaltung dürfte je nach Umständen nach folgenden Gleichungen erfolgen:

$$\text{I.}\quad C_2H_5.N<\begin{matrix}\overset{CH_3}{\dot{C}H}\\ \underset{CH_3}{\dot{C}H}\end{matrix}>NH + 2\,H_2O = 2\,C_2H_4O + NH_3 + C_2H_5\,.\,NH_2,$$

$$\text{II.}\quad \text{»} \quad + 2\,H_2O = C_2H_4O + C_2H_5\,.\,NH\,.\,OH + C_2H_5\,.\,NH_2.$$

$$\text{III.}\quad \text{»} \quad + 2\,H_2O = C_2H_4O + (C_2H_5)_2N.OH + NH_3.$$

Ob sich hierbei Aethyl- oder Diäthyl-Hydroxylamin bildet, bedarf einer eingehenden Untersuchung. Das genaue Studium dieser Base, ihrer Derivate und Homologen soll den Gegenstand einer weiteren Mittheilung bilden.

---

380. Oscar Piloty und Otto Ruff: Ueber einige Aminoalkohole der Fettreihe.

[Aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August.)

Wir haben vor Kurzem mitgetheilt [1]), dass aus dem Isobutylglyceryl-β-hydroxylamin, $(CH_2\,.\,OH)_3C\,.\,NH\,.\,OH$, durch Oxydation mit Quecksilberoxyd unter Abspaltung einer $CH_2\,.\,OH$-Gruppe das Oxim des um ein Kohlenstoffatom ärmeren Ketons $CH_2(OH).CO.CH_2.OH$ entsteht. Bei analogen Verbindungen scheint allgemein mittels der beschriebenen Reaction die Gruppe $:C<\begin{matrix}NH\,.\,OH\\CH_2\,.\,OH\end{matrix}$ in die Gruppe $:C:N\,.\,OH$ umgewandelt zu werden. Wir haben z. B. das durch Reduction des von Henry [2]) entdeckten Nitroisobutylglycols gewonnene Hydroxylaminderivat $CH_3.C\begin{matrix}\diagup NH\,.\,OH\\ \diagdown (CH_2\,.\,OH)_2\end{matrix}$ der Einwirkung von Quecksilberoxyd unterworfen und fanden, dass dasselbe in analoger Weise, wie früher geschildert, verändert wird. Wir erhielten das Oxim des Monoxyacetons $CH_3.C(:N.OH).CH_2.OH$, und dieses erwies sich als identisch mit dem Oxim, das wir durch Synthese aus dem Acetylcarbinol gewannen. Ebenso konnten wir die Identität des aus der wässrigen Lösung unseres Ketons abgeschiedenen Osazons mit demjenigen constatiren, das v. Pechmann [3]) aus Isonitrosoaceton und später Laubmann [4]) aus Acetylcarbinol (Monoxyaceton) gewonnen hatten.

[1]) Piloty u. Ruff, diese Berichte **30**, 1656.
[2]) L. Henry, Comp. rend. **121**, 210.
[3]) v. Pechmann, diese Berichte **20**, 2523.
[4]) Laubmann, Ann. d. Chem. **243**, 248.

I. Tertiäres Isobutylglycol-β-hydroxylamin, (Methyl-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3), $(CH_2 . OH)_2 C(CH_3) . NH . OH$.

10 g Nitroisobutylglycol und 34.4 g käufliches krystallisirtes Aluminiumsulfat wurden in 300 ccm Wasser gelöst und allmählig unter tüchtigem Umschütteln bei 0° mit 285 g 2.5procentigem Natriumamalgam versetzt.

Im Uebrigen arbeiteten wir hier nach demselben Verfahren, wie wir es früher (l. c.) beschrieben haben.

Wir erhielten auch hier einen farblosen Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure innerhalb 1—2 Tagen fast völlig erstarrte. Zur Reinigung wurden die Krystalle mit wenig kaltem, absolutem Alkohol gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt.

So erhält man das Alkylhydroxylamin in flachen, an den Enden zugeschärften Prismen, die zu Drusen oder harten Krystallkrusten vereint sind.

Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus solch concentrirten Lösungen nur sehr langsam; schwierig löst es sich in Aether und Benzol, garnicht in Ligroïn.

Es schmilzt, sorgfältig getrocknet, bei 122—123° (corr.) und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Die Verbindung bräunt Curcuma-, bläut rothes Lakmus-Papier, röthet Phenolphtaleïn und besitzt einen süssen Geschmack.

Krystallisirte Salze mit Mineralsäuren haben wir nicht erhalten. Charakteristisch ist das leicht krystallisirende Pikrat, weniger das schwer krystallisirende, hygroskopische Oxalat.

Analyse: Ber. für $(CH_2 . OH)_2 (CH_3) C . NH . OH$.

Procente:	C 39.67,	H 9.09,	N 11.58.
Gef.	»	» 39.96,	» 9.10,	» 11.59.

Die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf dieses Hydroxylaminderivat führt zu ähnlichen Resultaten, wie bei dem früher beschriebenen Isobutylglycerylhydroxylamin. Es erfolgt Abspaltung von Ammoniak als Ammoniumchlorid und Bildung von Benzolsulfosäure. Andere fassbare Reactionsproducte haben wir nicht erhalten.

Das Pikrat, $[(CH_2 . OH)_2 C(CH_3) NH . OH] . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, erhält man durch Vereinigung der berechneten Mengen Alkylhydroxylamin und Pikrinsäure in absolut alkoholischer Lösung und vorsichtigen Zusatz von Ligroïn zu derselben, bis zur eben beginnenden Trübung; beim Erkalten scheidet sich dann das Pikrat in gelben prismatischen Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigester ziemlich leicht, in Aether und Benzol nur wenig und in Ligroïn garnicht löslich sind.

Das Salz schmilzt bei 134°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_{10}N_4$.

Procente: N 16.00.

Gef. » » 15.82.

Das Oxalat, $[(CH_2.OH)_2C(CH_3).NH.OH]_2C_2O_4H_2$, erhält man durch Eindampfen seiner absolut alkoholischen Lösung zunächst als Syrup; derselbe erstarrt im Exsiccator über Schwefelsäure nach einigen Tagen vollständig und lässt sich dann aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisiren. Man erhält es so in derben, quadratischen, sehr hygroskopischen Säulen von oft beträchtlicher Grösse.

Es schmilzt bei 95—96° und zersetzt sich dann oberhalb 100°.

Das Oxalat ist sehr leicht löslich in Wasser, nicht schwierig in Alkohol, wenig in Essigester und garnicht in Aether und Benzol.

Analyse: Ber. für $(C_4H_{11}O_3N)_2C_2O_4H_2$.

Procente: $C_2O_4H_2$ 27.11.

Gef. » » 27.29.

Oxydation des Methylhydroxylaminopropandiols mit Quecksilberoxyd.

Zum Studium dieser Reaction wurde genau so verfahren, wie wir es früher beim Derivat des Isobutylglycerins beschrieben haben. Wir erhielten hier einen Syrup, der auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure keine Krystalle abschied. Derselbe wurde deshalb in Wasser gelöst, mit drei Theilen Phenylhydrazin und der nöthigen Menge Essigsäure versetzt und 10 Minuten im Wasserbade erhitzt. Dabei bildete sich ein schwer lösliches Osazon, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt wurde.

Seine Menge betrug 80 pCt. der Theorie; es verläuft die Oxydation mit Quecksilberoxyd also auch hier nahezu quantitativ.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten wir das Osazon in Form ziemlich deutlich erkennbarer, compacter Büschel feiner Nadeln, die bei 144—145° schmolzen. Es löste sich in Vitriolöl mit olivengrüner Farbe, die mit der Zeit durch schieferblau in violet übergeht und ist hierdurch und durch den Schmelzpunkt als das von v. Pechmann zuerst aus Nitrosoaceton[1]), später von Laubmann aus Acetylcarbinol[2]) erhaltene Methylglyoxalosazon charakterisirt, was die Analyse noch weiter bestätigte.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4$.

Procente: C 71.43, H 6.35, N 22.22.

Gef. » » 71.35, » 6.65, » 21.95.

Um das bei der beschriebenen Oxydation gebildete Acetylcarbinoloxim als solches nachzuweisen, haben wir dasselbe zunächst aus

[1]) Pechmann, diese Berichte 20, 2543.

[2]) Laubmann, Ann. d. Chem. 243, 248.

Acetylcarbinol dargestellt und dann durch Eintragen eines Krystalls desselben in den oben erhaltenen Syrup auch diesen zum Krystallisiren gebracht. Die durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus Chloroform erhaltenen prismatischen Krystalle schmolzen bei 71° und erwiesen sich somit sowohl ihrer Form und ihrer Löslichkeit, als ihrem Schmelzpunkt nach als identisch mit dem

Acetylcarbinoloxim aus Acetylcarbinol,

$$\begin{matrix} HO.H_2C \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:N.OH.$$

Wir haben das zuerst von Henry[1]) erhaltene Acetylcarbinol nach der Vorschrift von Perkin jun.[2]) dargestellt. Der Gehalt der wässrigen Lösung an Carbinol wurde durch Titration ermittelt und die darauf berechnete Menge Hydroxylamin in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde im Vacuum bei 40—60° eingedampft, der syrupartige Rückstand mit Aether aufgenommen, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und die ätherische Lösung im Vacuum verdunstet. Die dabei zurückbleibende dicke Flüssigkeit erstarrte in einer Kältemischung rasch fast vollständig. Durch Aufstreichen auf Thon wurden die Krystalle von dem anhaftenden Syrup befreit und durch Umkrystallisiren aus Chloroform völlig rein erhalten.

Das Oxim löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Benzol und ziemlich leicht in heissem Chloroform. Aus letzterem krystallisirt es in Prismen, die zum Theil flach zugeschärft ganz flache Endpyramiden, zum Theil eine quadratische Basis zeigen und häufig unregelmässig concentrisch gruppirt sind.

Es schmilzt bei 71° (corr.).

Analyse: Ber. für $CH_2(OH).CH_3.C:N.OH$.

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.64.

II. Aminoalkohole.

Bei Gelegenheit unserer Untersuchung haben wir einige Aminoalkohole erhalten durch Reduction, theils der entsprechenden Nitroverbindungen, theils der Oxime; dieselben scheinen uns besonderes Interesse dadurch zu verdienen, dass sie Vertreter einer Körperklasse sind, von welcher bisher nur wenige Glieder existiren.

Das Aminoisobutylglycerin $(CH_2.OH)_3C.NH_2$ und das Aminoisobutylglycol $(CH_2.OH)_2(CH_3).C.NH_2$ haben wir im freien Zustand isolirt. Das Aminoglycerin $CH_2(OH).CH(NH_2).CH_2.OH$ haben wir

---

[1]) Henry, diese Berichte 5, 966.

[2]) W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 63, 175.

bisher nur in wässriger Lösung und in Form seiner Salze gewonnen. Wir hoffen aber in kurzer Zeit eine solche Menge Material zu besitzen, dass wir auch die freie Base abzuscheiden im Stande sind.

Diese Aminoalkohole sind sehr beständige Verbindungen; ihre Salze sind durchweg in Wasser ausserordentlich leicht löslich und zum grossen Theile hygroskopisch. Die Salze der Schwefelsäure und Oxalsäure sind in absolutem Alkohol schwer löslich und eignen sich deshalb zur Isolirung dieser Aminoalkohole am besten; die Oxalate sind durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit und ihre wenig hygroskopischen Eigenschaften zur Charakterisirung geeignet, zumal die Verbindungen mit Platin- und Gold-Chlorid, mit Jodwismuthjodkalium, mit Pikrinsäure und anderen zur Charakterisirung anderer Amine oft benutzter Säuren wegen ihrer leichten Löslichkeit selbst in absolutem Alkohol zu diesem Zwecke nicht verwendbar sind.

Aminoglycerin,
(Amino-2-propandiol-1-3), $(CH_2 . OH)_2 CH . NH_2$

Die freie Base haben wir aus Mangel an Material nicht wasserfrei erhalten.

Sie ist in Spuren mit den Wasserdämpfen flüchtig; ihre Lösung reagirt stark alkalisch auf Lakmus- und Curcuma-Papier, löst Bleihydroxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd und reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht.

Ihre Salze sind in Wasser sämmtlich leicht löslich. Charakteristisch ist nur das Oxalat; das Chlorid und Sulfat sind sehr hygroskopisch. Das Pikrat, Chloroplatinat und Goldaurat sind auch in absolutem Alkohol leicht löslich; Jodwismuth-Jodkali bewirkt in wässrig-alkoholischer Lösung keine Fällung.

Das Chlorid, $[(CH_2 . OH)_2 CH . NH_2] HCl$, erhält man aus dem früher beschriebenen Dioxyacetonoxim (l. c.), wenn man, wie folgt, verfährt:

5 g Dioxyacetonoxim und 83.6 g krystallisirtes Aluminiumsulfat wurden in 600 ccm Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und allmählich mit 650 g 2.5-procentigem Natriumamalgam versetzt. Von dem Aluminiumhydroxydschlamm wurde abfiltrirt, das Filtrat zunächst bis auf ein geringes Volumen und dann nach Zusatz einer Lösung von 3.3 g Kaliumcarbonat im Vacuum bei 50—60° völlig eingedampft. Im Destillat befanden sich nur Ammoniak und Isopropylamin, im Rückstand die gesuchte Base neben viel Natriumsulfat und etwas Kaliumcarbonat.

Das Destillat wurde deshalb mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Es hinterblieb Isopropylaminchlorhydrat, welches sich durch absoluten Alkohol von dem Ammoniumchlorid trennen und durch seinen Schmelzpunkt und sein charakteristisches, aus Alkohol

in zarten Blättchen krystallisirendes Chloroplatinat leicht identificiren liess.

Das Salzgemenge, welches das gesuchte Aminoglycerin enthielt, wurde mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug mit alkoholischer Schwefelsäure neutralisirt und heiss von dem dabei ausgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich dann ein farbloser Syrup ab, dessen Menge sich durch Eindampfen des Alkohols und schliesslichen Zusatz von absolutem Aether noch beträchtlich vermehren liess. Der Syrup wurde in Wasser gelöst, mit Barythydrat von Schwefelsäure befreit, mit Salzsäure schwach angesäuert und eingedampft. Es blieb wieder ein Syrup, der aber nach kurzer Zeit in langen Nadeln krystallinisch erstarrte. Dieselben liessen sich aus absolutem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisiren. Ausbeute ca. 15 pCt. des angewandten Oxims.

Das gesuchte Chlorhydrat des Aminoglycerins, welches wir so erhielten, haben wir schon früher beschrieben.

Das

Sulfat, $[(CH_2 . OH)_2 CH . NH_2]_2 H_2SO_4$,

ist so ausserordentlich hygroskopisch, dass es nur bei Anwendung völlig absoluten Alkohols gelingt, dasselbe, anstatt syrupös wie oben, in derben Blättchen krystallisirt zu erhalten. Es zu isoliren, gelang uns mit der geringen verfügbaren Substanzmenge nicht, da dasselbe schon während des Abfiltrirens zerfloss. Charakteristisch ist das

Oxalat, $[(CH_2 . OH)_2 CH . NH_2] C_2O_4H_2$.

Man erhält dasselbe durch Neutralisation der in absolutem Alkohol gelösten Base mit einer absolut alkoholischen Oxalsäurelösung als weissen krystallinischen Niederschlag. Es lässt sich aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiren und erscheint daraus wieder in Form zarter schillernder Blättchen. Sie schmelzen rasch erhitzt bei ca. 200° unter lebhafter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $[(CH_2 . OH) CH . NH_2]_2 C_2O_4H_2$.

Procente: C 35.30, H 7.35.

Gef. » » 35.36, » 7.56.

Tertiäres Isobutylglycerylamin

(Methylol-2-amino-2-propandiol-1.3), $(CH_2 . OH)_3 C . NH_2$.

Das freie Amin, $(CH_2 . OH)_3 C . NH_2$, erhält man am besten durch Digeriren einer wässrigen Lösung des Jodhydrats mit Bleihydroxyd. Durch Zusatz des dreifachen Volumens absoluten Alkohols wird die Fällung des Jodbleis vervollständigt, dieses dann abfiltrirt, das gelöste Bleihydroxyd mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat im Vacuum eingedampft. Es bleibt eine wässrige Lösung des Amins, aus

der sich dasselbe im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure in ausserordentlich langen, derben Spiessen abscheidet.

Die Base ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht schwierig, sehr schwer in Aceton, kaum in Aether löslich. Sie krystallisirt aus Aceton in sehr feinen, aus Alkohol in derberen Nadeln (anscheinend tetragonale, durch Pyramidenflächen abgegrenzte Prismen) und schmilzt, aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt und bei 105° getrocknet, bei 167—168°. (Aceton scheint nicht ohne Einwirkung auf das Amin zu sein.) Das Amin lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren, löst Bleihydroxyd, Silberoxyd und Kupferhydroxyd, letzteres mit tiefblauer Farbe, aber nicht Aluminiumhydroxyd; es reagirt auf Lakmus stark alkalisch und wenig auf Phenolphtaleïn, macht die Haut etwas schlüpfrig und ist nicht hygroskopisch.

Fehling'sche Lösung reducirt es auch beim Kochen nicht.

Seine Salze sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich, meist durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet und alle sehr beständig.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

Analyse: Ber. für $(CH_2 . OH)_3 C . NH_2$

Procente: C 39.67, H 9.20, N 11.57.

Gef. » » 39.51, » 9.21, » 11.33.

Das Jodhydrat, $[(CH_2 . OH)_3 C . NH_2] HJ + {}^1/_2 C_2H_6O$,

erhält man durch Reduction des Nitroisobutylglycerins mit rauchender Jodwasserstoffsäure:

10 g Nitroproduct werden mit 50 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure unter zeitweiligem Zusatz von gelbem Phosphor oder Jodphosphonium so lange auf dem Wasserbade erhitzt, als noch Reduction stattfindet (4—6 Std.); dann lässt man erkalten, worauf sich das jodwasserstoffsaure Salz in derben farblosen Krystallen abscheidet; dieselben filtrirt man ab und dampft das Filtrat möglichst ein; durch Ausziehen des Rückstandes mit heissem absolutem Alkohol gewinnt man eine weitere Quantität des Salzes. (Ausbeute cá. 60 pCt. der Theorie.) Der Rückstand selbst bildet einen schwach gelben, phosphorsäurehaltigen Syrup, den zum Krystallisiren zu bringen uns bis jetzt nicht gelang. Das Salz lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und erscheint daraus in stark lichtbrechenden Krystallen, die mit regelmässig sechseckiger Basis aufsitzen und zum Theil oktaëderartigen Habitus zeigen. Sie verwittern an der Luft ziemlich schnell und schmelzen bei 105°, getrocknet bei 188—189°.

Analyse der lufttrockenen Substanz: Ber. f. $[(CH_2 . OH)_3C . NH_2] HJ + {}^1/_2 C_2H_6O$.

Procente: C_2H_6O 8.46.

Gef. » » 8.30.

Analyse der bei 125° getrockneten Substanz: Ber. für $[(CH_2.OH)_3C.NH_2]HJ$.

Procente:	C 19.28,	H 4.83,	N 5.63,	S 50.92.
Gef. »	» 19.24, 19.10,	» 4.92, 5.10,	» 5.69,	» 50.73.

Das Chlorhydrat, $[(CH_2 . OH)_3C . NH_2]HCl$,

erhält man aus dem Jodhydrat vermittelst Chlorsilber oder besser aus dem Nitroisobutylglycerin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure.

Die Nitroverbindung, zusammen mit etwas mehr als der theoretischen Menge Zinn, wird mit concentrirter Salzsäure übergossen; sie löst sich sofort auf, und die Lösung erwärmt sich ziemlich stark. Zuletzt unterstützt man die Reaction durch Erwärmen; sie ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit, vermittelst Schwefelwasserstoff von Zinn und dann durch Kochen wieder von Schwefelwasserstoff befreit, Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt.

Die Flüssigkeit wird nun mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit, und im Vacuum völlig zur Trockne gebracht. Der Salzrückstand wird aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt.

So erhält man das Chlorhydrat in farblosen, stark lichtbrechenden, sechsseitig ausgebildeten Blättchen, die meist sternartig vereint sind. Sie schmelzen, bei 105° getrocknet, nicht klar bei 149° und zersetzen sich bei ca. 230°.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Durch Eindunsten der wässrigen Lösung erhält man es in grossen, dicken, durchsichtigen Tafeln, die meist treppenartig geschichtet sind und bitter-salzigen, an Glaubersalz erinnernden Geschmack besitzen. In absolutem Alkohol ist das Salz schwer löslich.

Analyse: Ber. für $[(CH_2 . OH)_3C . NH_2]HCl$.

Procente: Cl 22.54.
Gef. » » 22.38.

Das Sulfat, $[(CH_2 . OH)_3C . NH_2]_2H_2SO_4$,

erhält man durch Neutralisation der freien Base mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung als syrupartige, rasch krystallinisch werdende Fällung.

Es ist sehr leicht löslich in Wasser, kaum in absolutem und 96-procentigem Alkohol, leichter in verdünntem Alkohol. Aus letzterem umkrystallisirt, erhält man es in dünnen sechsseitigen Blättchen, die bei 105° getrocknet, bei 167° schmelzen und sich bei ca. 230° zersetzen.

Analyse: Ber. für $[(CH_2 . OH)_3C . NH_2]_2H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 28.83.
Gef. » » 28.91.

Das Oxalat, $[(CH_2 . OH)_3C . NH_2]_2C_2O_4H_2$, erhält man durch Neutralisation der alkoholischen Aminlösung mit alkoholischer Oxalsäure als feinpulvrigen weissen Niederschlag, der sich aus mässig verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiren lässt. Man erhält es dann in Form mehr oder weniger langer, anscheinend monokliner Nadeln, die, rasch erhitzt, bei circa 188° sich lebhaft zersetzen.

Analyse: Ber. für $[(CH_2 . OH)_3C . NH_2]_2C_2O_4H_2$.

Procente: N 8.43.

Gef. » » 8.43.

Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Jodwismuth-Jodkali und Pikrinsäure giebt die Base auch in Alkohol leicht lösliche Verbindungen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir stets das Chlorhydrat.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Salzes mit der berechneten Menge Natriumnitrit in der Kälte, so tritt fast keine Gasentwickelung ein, und die Flüssigkeit lässt sich über Schwefelsäure im Exsiccator eindunsten, ohne dass erhebliche Zersetzung eintritt. Es bleibt dann ein Salzgemenge, aus dem sich mit absolutem Alkohol das Nitrit des Amins ausziehen lässt, was daraus hervorgeht, dass das durch vorsichtiges Verdunsten des Alkohols erhaltene Salz, in Wasser gelöst und erwärmt, sich unter lebhafter Stickstoffentwickelung zersetzt.

Kocht man die Lösung von Aminchlorhydrat und Natriumnitrit, so tritt allerdings lebhafte Gasentwickelung ein, und die Flüssigkeit färbt sich dunkel; doch wird die Reaction erst nach Zusatz von Salz- oder Essig-Säure vollständig. Durch Eindampfen des Reactionsproductes und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhielten wir einen Syrup, aus dem es uns nicht gelang, den erwarteten Alkohol zu isoliren.

Wir hofften, dass sich das Amin leichter diazotiren lassen möchte, wenn die Hydroxylgruppen acetylirt sind, und behandelten das Amin in der unten beschriebenen Weise mit Essigsäureanhydrid. So erhielten wir, neben einem Tetraacetylderivat, das gesuchte Triacetylderivat, und dieses liess sich auch recht leicht diazotiren; jedoch der triacetylirte Alkohol ist eine Flüssigkeit, die selbst bei niedrigem Druck nicht unzersetzt destillirt; er spaltet hierbei Essigsäure ab und es destillirt ein diacetylirter innerer Aether des Alkohols über.

Triacetylmethylolaminopropandiolchlorhydrat, $[(CH_2 . OCOCH_3)_3C . NH_2]HCl$.

5 g Chlorhydrat wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid und 20 g Eisessig circa 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei ging das Chlorhydrat allmählich in Lösung, und wir erhielten eine schwach

gelb gefärbte Flüssigkeit, die, durch Eindampfen im Vacuum und Auswaschen mit Aether von Lösungsmitteln möglichst befreit, im Exsiccator über Schwefelsäure nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Wenn der Geruch nach Essigsäureanhydrid verschwunden ist, werden die Krystalle durch Aufstreichen auf Thon von dem noch anhaftenden Syrup möglichst befreit und dann aus Benzol-Aether oder Alkohol-Aether umkrystallisirt.

Die so erhaltene Acetylverbindung löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, leicht in Essigester und Aceton, schwieriger in Benzol und kaum in Aether und Ligroïn. Sie krystallisirt in dünnen biegsamen Nadeln oder in compacten Prismen von rhombischem Habitus, die sorgfältig getrocknet bei 132—133° schmelzen und über 190° sich zersetzen.

Die Ausbeute ist etwa gleich der angewandten Menge Chlorhydrat.

Analyse: Ber. für $[(CH_2 . OCOCH_3)_3C . NH_2]HCl$.

Procente:	C 42.16,	H 6.35,	N 4.94,		Cl 12.53.
Gef. »	» 42.16,	» 4.54,	» 4.86,	4.96,	» 12.45.

Die Einwirkung von Natriumnitrit auf das triacetylirte Aminchlorhydrat geht beim Erwärmen unter lebhafter Gasentwickelung ziemlich glatt vor sich, und es resultirt bei dieser Reaction ein fast farbloses, in Wasser schwerlösliches Oel, das wir nicht anstehen als das triacetylirte Isobutylglycerin zu betrachten. Die Reinigung dieses Oeles ist jedoch so schwierig, dass es uns nicht gelang, genügende analytische Resultate zu erhalten.

Beim Destilliren im Vacuum geht unter Abspaltung von Essigsäure ein Oel über, welches, wie die Analyse ergab, ein diacetylirter innerer Aether des Isobutylglycerins zu sein scheint.

Analyse: Ber. für $(CH_2 . OCOCH_3)_2C{<}\overset{CH_2}{\underset{O}{\vdots}}$.

Procente:	C 51.06,		H 6.38,
Gef. »	» 50.80,	50.78,	» 6.23, 6.09.

Dasselbe destillirt bei 20 mm Druck bei 174—176°, ist von brennendem Geschmack und stellt eine dicke farblose Flüssigkeit vor.

Es sind Versuche im Gange, die das obengenannte triacetylirte Isobutylglycerin in den freien vierwerthigen Alkohol überzuführen bezwecken. Wir hoffen, bald darüber Mittheilung machen zu können.

Die Tetraacetylverbindung, $(CH_2.OCOCH_3)_3C.NH(COCH_3)$, bildet sich neben der Triacetylverbindung bei der oben beschriebenen Reaction, und zwar findet sie sich in erster Linie in dem zum Auswaschen des Reactionsproductes benutzten Aether neben etwas Essigsäure und Salzsäure, dann aber auch in der beim Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether bleibenden Mutterlauge. Aus beiden lässt sie sich nach dem Verjagen des Lösungsmittels und der Essigsäure leicht isoliren, da sie im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Triacetyl-

derivat aus concentrirten wässrigen Lösungen zum grösseren Theil mit Kochsalz ausgesalzen werden kann. Der letzte Rest kann diesen mit Kochsalz gesättigten Lösungen durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Ausbeute bei obigen Mengenverhältnissen 15–25 pCt. der Triacetylverbindung.

Die Tetraacetylverbindung bildet mit Salzsäure kein Salz mehr. Sie löst sich in Wasser etwas schwieriger, als die Triacetylverbindung und lässt sich daraus selbst umkrystallisiren. Man erhält sie dann in derben breiten Nadeln, die zu harten Krusten verwachsen sind. In Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether und Benzol ziemlich, in Ligroïn sehr schwer löslich. Aus Aether erhält man sie in langen, äusserst feinen Nadeln, die einer Schleimmasse gleich den Aether erfüllen.

Sie schmilzt über Schwefelsäure getrocknet bei 114–115°.

Analyse: Ber. für $(CH_2 . OCOCH_3)_3C . NH . COCH_3$.

Procente: C 49.83, H 6.57, N 4.84.

Gef. » » 49.91, » 6.66, » 4.81.

Tertiäres Isobutylglycolamin (Methyl-2-amino-2-propandiol-1.3) $(CH_2 . OH)_2C(CH_3) . NH_2$.

Die freie Base erhält man am Besten aus dem Chlorhydrat, welches man mit $Pb(OH)_2$ zerlegt; das noch gelöst bleibende Chlorblei wird mit Silberoxyd entfernt, wobei man zweckmässig auf 100 ccm Flüssigkeit 1 g Silberoxyd verwendet. Das überschüssige Silberoxyd sowie Spuren von Chlorsilber lösen sich in der Base und werden aus der Lösung möglichst rasch durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch Eindampfen im Vacuum erhält man einen Syrup, der nach tagelangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht all sein Wasser verliert und deshalb nicht krystallisirt, der sich aber im Vacuum destilliren lässt, wobei freilich ein grosser Theil der Base zersetzt wird. Diese geht unter 16.5 mm Druck bei 154° über und erstarrt sofort im Rohr des Fractionskolbens zu einer krystallinischen Masse. Wir schmolzen deshalb zur Aufnahme der Base einige Kugeln an das Ansatzrohr des Kolbens, die nach der Destillation abgeschmolzen wurden und eine leichtere Handhabung dieser hygroskopischen Substanz gestatteten. Gleichwohl gelang es uns auch so nicht, die Base völlig wasserfrei zu erhalten, da bei der Selbstzersetzung der destillirenden Base auch etwas Wasser gebildet wird. Die Substanz schmolz nämlich von 60° ab und war erst bei circa 95° ganz geschmolzen.

Analyse: Ber. für $(CH_2 . OH)_2(CH_3)C . NH_2$.

Procente: N 13.33.

Gef. » » 12.68.

Die Lösung der freien Base reagirt stark alkalisch, bläut Lakmus, röthet aber nicht Phenolphtaleïn und löst $Cu(OH)_2$ mit intensiv blauer Farbe, Silberoxyd zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich durch Ab-

scheidung vom Silber rasch dunkel färbt; in geringer Menge löst sie auch Chlorsilber. Fehling'sche Lösung reducirt sie auch beim Kochen nicht.

Charakteristisch für die Base ist das Oxalat. Die Platin-, Gold- und Jodwismuthjodkali-Doppelsalze sind selbst in absolutem Alkohol leicht löslich, desgleichen das Pikrat und das Chlorid.

Das Oxalat, $[(CH_2.OH)_2C.(CH_3).NH_2]_2(COOH)_2$, erhält man bei der Darstellung des oben beschriebenen Hydroxylamins leicht als Nebenproduct, wenn man die Mutterlauge des letzteren mit Oxalsäure in alkoholischer Lösung neutralisirt. Hier, wie auch bei der Neutralisation der alkoholischen Aminlösung mit Oxalsäure, fällt es als feines, weisses, in absolutem Alkohol schwerlösliches Krystallpulver nieder. In Wasser ist dasselbe leicht löslich. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen, flachen, rhombischen Nadeln, die rasch erhitzt bei circa 215° sich zersetzen und nicht hygroskopisch sind.

Analyse: Ber. für $[(CH_2.OH)_2.C(CH_3)NH_2]_2(COOH)_2$.

Procente: $C_2O_4H_2$ 30.00, C 40.00, H 8.00, N 9.33.

Gef. » » 30.18, » 39.72, » 8.02, » 9.37.

Das Sulfat, $[(CH_2.OH)_2C(CH_3).NH_2]_2H_2SO_4$, erhält man zunächst als Syrup, der aber rasch erstarrt. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen, scharf zugespitzten Nadeln, die rasch erhitzt bei circa 225° sich zersetzen. Sehr hygroskopisch, ist es fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Analyse: Ber. für H_2SO_4.

Procente: 31.82.

Gef. » 32.25.

Das Chlorid, $[(CH_2.OH)_2C(CH_3).NH_2].HCl$, wurde durch Reduction des Nitroisobutylglycols mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Der zunächst erhaltene farblose Syrup erstarrt vollständig im Vacuum über Schwefelsäure. Aus Alkohol-Aether krystallisirt es in langen, gut ausgebildeten, prismatischen Nadeln.

Das Salz ist sehr hygroskopisch, leicht in Alkohol und nicht in Aether löslich.

Es schmilzt, sorgfältig getrocknet, bei 91—92°.

Analyse: Ber. für $[(CH_2.OH)_2.C(CH_3).NH_2]HCl$.

Procente: Cl 25.45.

Gef. » » 25.22.

381. Heinrich Goldschmidt und Armin Fischer: Ueber die isomeren Carvylamine.

[Mitgetheilt von H. Goldschmidt.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor zehn Jahren habe ich gemeinsam mit E. Kisser[1]) bei der Reduction von Carvoxim mit Natriumamalgam und Essigsäure eine Base von der Formel $C_{10}H_{17}N$ erhalten, die als Carvylamin bezeichnet wurde. Die Existenz dieser Verbindung wurde später von Wallach[2]) bezweifelt, weil er aus Carvoxim durch Einwirkung von Natrium und Alkohol in der Wärme eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung $C_{10}H_{19}N$, Dihydrocarvylamin, erhielt. Ich habe indessen 1893[3]) in Gemeinschaft mit Dr. Gustav Weiss nachgewiesen, dass das Carvylamin existirt und zwar in zwei isomeren Modificationen, die durch ihre Benzoylverbindungen charakterisirt wurden. Dass später in dem sonst recht vollständigen Buch »Die Terpene« von Heussler die Existenz des Carvylamins abermals angezweifelt wurde, kann an dem Sachverhalte nichts ändern.

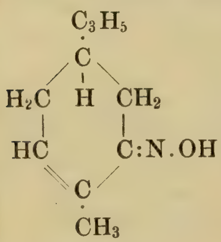
Ich habe im letzten Wintersemester Hrn. Armin Fischer veranlasst, das Studium der Carvylamine wieder aufzunehmen. Mir schien es besonders von Interesse, das Auftreten zweier isomerer Basen bei der Reduction eines Oxims näher zu studiren. Bis zu der von mir und Weiss gemachten Beobachtung war in einem solchen Fall, auch wenn durch die Reduction ein asymmetrisches Kohlenstoffatom neu gebildet wurde, stets nur ein einziges Amin beobachtet worden. Erst lange nach meiner Veröffentlichung über das Auftreten von zwei isomeren Basen bei der Reduction des *r*-Carvoxims fand Söderbaum[4]), dass aus Benzoinmonoxim zwei isomere Diphenyloxäthylamine erhalten werden können, und wiederum später theilte Harries[5]) mit, dass bei der Reduction des Vinylacetonaminoxims zwei isomere *p*-Aminotrimethylpiperidine entstehen.

Sowohl das Benzoinoxim, wie das Vinylacetonaminoxim theilen mit dem Carvoxim die Eigenthümlichkeit, dass sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Da durch die Reduction der Isonitrosogruppe ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, so ist nach van't Hoff's Theorie das Auftreten von Isomeren zu erwarten. Während aber Benzoinoxim und Vinylacetonaminoxim inactive Substanzen sind, zeigt *r*-Carvoxim ein starkes Drehungsvermögen, die daraus von mir durch Reduction erhaltenen Basen, α- und β-*r*-Carvyl-

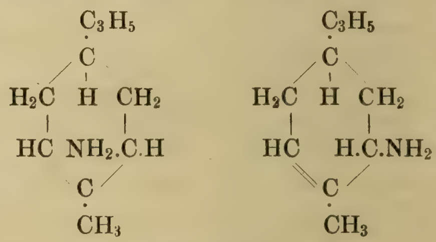
[1]) Diese Berichte 20, 486.
[2]) Ann. d. Chem. 275, 119.
[3]) Diese Berichte 26, 2084.
[4]) Diese Berichte 28, 2522.
[5]) Ann. d. Chem. 294, 336.

amin werden daher gleichfalls optisch activ sein müssen. Es war ferner zu erwarten, dass aus *l*-Carvoxim gleichfalls zwei isomere Basen entstehen würden, deren Derivate gleiche Schmelzpunkte, Löslichkeiten u. s. w. zeigen müssen, wie die aus den entsprechenden Basen aus *r*-Carvoxim, während ihr Drehungsvermögen das entgegengesetzte sein wird. Die einander entsprechenden Körper aus *r*- und *l*-Carvoxim werden endlich zu racemischen Verbindungen zusammentreten können, die als vollständige Analoga speciell der von Harries erhaltenen Isomeren zu betrachten sind. Diese Erwartungen sind denn auch in Erfüllung gegangen. Wenn auch die Untersuchung in Folge der Erkrankung meines Mitarbeiters früher abgebrochen werden musste, als beabsichtigt war, so ist es doch bis jetzt schon gelungen, die von der Theorie vorausgesehenen, sechs isomeren Benzoylcarvylamine zu isoliren.

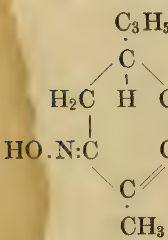
Die Formeln dieser Verbindungen ergeben sich, wenn man Tiemann's und Semmler's[1]) Carvonformel, welche nun die von mir vor zwölf Jahren aufgestellte abgelöst hat, zu Grunde legt, wie folgt:



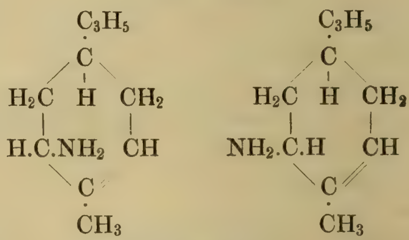
r-Carvoxim



r-Carvylamine



l-Carvoxim



l-Carvylamine

Die Derivate von je zwei einander entsprechenden, entgegengesetzt drehenden Carvylaminen vereinigen sich, wenigstens so weit es sich um feste Verbindungen handelt, zu racemischen Producten.

Derivate des *r*-Carvoxims.

Das *r*-Carvoxim wurde aus dem Carvon des Handels nach der von Wallach[2]) gegebenen Vorschrift bereitet. Die Reduction erfolgte

---

[1]) Diese Berichte 28, 2141.

[2]) Ann. d. Chem. 275, 118.

nach der von mir gegebenen Vorschrift[1]), indem die Lösung des Carvoxims in Weingeist mit Zinkstaub und Essigsäure so lange auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis eine Probe beim Eingiessen in Wasser nicht mehr einen deutlichen Niederschlag von Oxim gab. Dann wurde die vom unangegriffenen Zinkstaub abfiltrirte Lösung mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether gingen nicht unbeträchtliche Mengen von regenerirtem Carvon über, das durch sein Phenylhydrazon agnoscirt wurde. Die saure Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und neuerdings mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen über calcinirter Pottasche wurde der Aether abdestillirt und der basische Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Hierbei wurden bei den verschiedenen Darstellungen die folgenden Siedepunkte beobachtet:

Druck	Siedepunkt
10 mm	94°
10 »	94°
13 »	96.5°
14 »	99—100°
14 »	98—100°.

Das scheinbar einheitliche ölige Destillat besass einen eigenthümlichen basischen Geruch und war in Wasser nicht sehr löslich. Es bestand aus zwei Basen, deren Trennung am besten durch die Nitrate gelang. Das Nitrat der als β-Carvylamin bezeichneten Base ist nämlich in Wasser schwerer löslich, als das isomere. Man neutralisirt also das Basengemenge mit verdünnter Salpetersäure und krystallisirt das ausgeschiedene Salz aus wenig warmem Wasser um. Man kann auch so verfahren, dass man die Basen in so verdünnter Salpetersäure löst, dass die Lösung klar bleibt, worauf man durch Zutropfen einer gesättigten Natriumnitratlösung fractionirt fällt, die zuerst ausgeschiedenen Antheile umkrystallisirt und zur Darstellung von Benzoyl-β-carvylamin verwendet. Die Lösung, aus der sich das Nitrat ausgeschieden hat, wird zur Gewinnung des Benzoyl-α-carvylamins verwendet. Die Ausbeute an α- und β-Verbindung ist wechselnd. Mitunter konnte die β-Verbindung in der Base überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Benzoyl-α-r-Carvylamin, $C_{10}H_{15}NH \cdot COC_6H_5$.

Die eben erwähnte Lösung wird alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das Benzoylderivat ist meistens noch nicht einheitlich, sondern enthält noch etwas β-Verbindung. Durch mehr-

[1]) Diese Berichte **26**, 2084.

maliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man die α-Verbindung rein. Sie bildet lange, dünne, weisse Nadeln, die bei 169° schmelzen, in Methylalkohol, Weingeist und Benzol in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich sind; Aether löst den Körper ziemlich schwierig. Die Analysen geben folgende Werthe:

Analysen: Ber. für $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.

Procente:	C 80.00,		H 8.23.
Gef. »	» 80.31, 80.41, 80.34,		» 8.27, 8.34, 8.47.

Die Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Siedemethode in Benzollösung ausgeführt wurde, gab als Mittel von drei Bestimmungen 254, während das berechnete Molekulargewicht 255 ist.

Die Bestimmung des spec. Drehungsvermögens wurde, wie alle übrigen, in dieser Arbeit erwähnten derartigen Bestimmungen, mit der Lösung des Körpers in Chloroform ausgeführt. Zur Anwendung kam ein Halbschattenapparat; sämmtliche Angaben der Drehungswinkel beziehen sich auf Natriumlicht. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{p.d.l},$$

worin α den beobachteten Drehungswinkel, p den Gehalt an activer Substanz in 100 Theilen der Lösung, l die Länge der Flüssigkeitssäule in Decimetern und d das spec. Gew. der Lösung bei der Temperatur t^0 bedeutet. — Für das Benzoyl-α-r-carvylamin wurden folgende Werthe gefunden:

$$p = 3.918,\ d = 1.458,\ l = 1,\ t = 19^0,\ \alpha = -5^0\,15'.$$

$$[\alpha]_D = -91.9.$$

Das aus r-Carvoxim gewonnene Benzoyl-α-r-Carvylamin ist demnach linksdrehend.

α-r-Carvylharnstoff, $C_{10}H_{15}.NH.CO.NH_2$.

Aus einer Partie der Base, welche die β-Verbindung nur in sehr geringer Menge enthielt, wurde durch Erwärmen der Lösung des salzsauern Salzes mit Kaliumcyanat der Harnstoff dargestellt. Beim Erkalten der Lösung desselben in heissem Wasser scheidet sich eine gelatinöse Masse aus, die abfiltrirt und getrocknet wird. Sie besteht aus mikroskopischen, weissen Nädelchen, die bei 187° schmelzen, in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Benzol und Chloroform nehmen in der Kälte nur wenig von dem Körper auf.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}N_2O$.

Procente:	C 68.04,	H 9.28,	N 14.43.
Gef. »	» 67.99,	» 9.29,	» 14.23.

Benzoyl-β-*r*-Carvylamin, $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.

Dieser Körper wird aus dem oben erwähnten, schwer löslichen, durch Umkrystallisiren gereinigten Nitrat durch Schütteln der alkalisch gemachten Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt. Die Benzoylverbindung krystallisirt aus Methylalkohol in ziemlich breiten, farblosen Nadeln, schmilzt bei 103° und ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich, als die α-Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 80.00, H 8.23.
Gef. » » 79.72, » 8.24.

Die Bestimmung des Molekulargewichts, nach der Gefrierpunktmethode in Benzollösung ausgeführt, ergab als Mittel von drei Bestimmungen 261, während für obige Formel 255 berechnet ist.

Bestimmung des spec. Drehungsvermögens:

$p = 3.981$, $d = 1.458$, $l = 1$, $t = 19.5^0$, $\alpha = + 10^0 15'$.

$[\alpha]_D = + 176.6$.

Die β-Verbindung aus *r*-Carvoxim ist demnach im Gegensatz zur α-Verbindung rechtsdrehend, und zwar dreht sie fast doppelt so stark nach rechts, als das Isomere nach links.

Derivate des *l*-Carvoxims.

Das *l*-Carvoxim wurde nach Wallach's Vorschrift aus Orangenschalenöl über das Limonennitrosochlorid bereitet. Die Reduction wurde in derselben Weise vorgenommen, wie die des *r*-Carvoxims. Das Basengemenge zeigte ähnliche Siedepunkte, wie das aus *r*-Carvoxim.

Druck	Siedepunkt
10 mm	94—95°
11 »	95°
12 »	96°
14 »	98°

Die Trennung der beiden isomeren Basen erfolgte wieder mittels der Nitrate. Die Benzoylirung wurde in der oben angegebenen Weise ausgeführt.

Benzoyl-α-*l*-Carvylamin, $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.

Der Körper krystallisirt aus Methylalkohol in langen, dünnen, weissen Nadeln vom Schmp. 169°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei der entsprechenden Verbindung aus *r*-Carvoxim.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}NHCOC_6H_5$.
Procente: C 80.00, H 8.23.
Gef. » » 80.27, » 8.50.

Bestimmung des spec. Drehungsvermögens:

$p = 3.215$, $d = 1.474$, $l = 1$, $t = 21^0$, $\alpha = + 4^0 23'$.

$[\alpha]_D = + 92.6$.

Das *α*-Derivat aus *l*-Carvoxim dreht demnach um soviel nach rechts, wie das aus *r*-Carvoxim nach links dreht.

Benzoyl-*β*-*l*-Carvylamin, $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.

Das aus Methylalkohol umkrystallisirte Präparat gleicht im Aussehen und der Löslichkeit vollkommen der entsprechenden Verbindung aus *r*-Carvoxim. Schmp. 103°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.
Procente: C 80.80, H 8.23.
Gef. » » 79.82, » 8.52.

Bestimmung des spec. Drehungsvermögens:
$p = 3.12,\ d = 1.463,\ l = 1,\ t = 21^0,\ \alpha = -8^0.$
$[\alpha]_D = -175.4.$

Die racemischen Benzoyl-carvylamine.

Nachdem, wie aus dem Obigen hervorgeht, zwei Paare von entgegengesetzt drehenden Benzoylcarvylaminen erhältlich sind, musste es möglich sein, dieselben zu zwei von einander verschiedenen racemischen Verbindungen zu combiniren. Dies ist auch der Fall. Löst man gleiche Gewichte der beiden bei 169° oder der bei 103° schmelzenden Benzoylkörper in irgend einem Lösungsmittel auf, so krystallisiren Substanzen aus, die sich von den Ausgangskörpern wesentlich unterscheiden.

Racemisches Benzoyl-*α*-Carvylamin, $(C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5)_2$.

Der Körper bildet, aus Methylalkohol auskrystallisirt, feine weisse Nadeln, die bei 141°, also niedriger als die activen Verbindungen, schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.
Procente: C 80.00, H 8.23.
Gef. » » 80.14, » 8.37.

Racemisches Benzoyl-*β*-Carvylamin, $(C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5)_2$.

Das aus den bei 103° schmelzenden Verbindungen erhältliche Product scheidet sich aus der methylalkoholischen Lösung in kleinen, anscheinend rechtwinklig abgeschnittenen Prismen aus, die bei 140° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.
Procente: C 80.00, H 8.23.
Gef. » » 79.96, » 8.39.

Der Körper ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich, als die andere racemische Verbindung. Verreibt man die zwei Isomeren zusammen, so erhält man ein Gemenge, das bei ca. 132° schmilzt.

Wir haben auch versucht, ob nicht vielleicht eine bei 169° und eine bei 103° schmelzende Verbindung, die verschiedenen Carvoximen entstammen, sich mit einander vereinigen können, doch ist dies nicht der Fall. Der Frage, inwiefern die α- und β-Modificationen in einander übergehen können, sind wir noch nicht nahegetreten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

382. Heinrich Goldschmidt und Fritz Buss: Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

In einer früheren Mittheilung[1]) sind die Gesetze entwickelt worden, die den zeitlichen Verlauf der Bildung der Amidoazo- und Oxyazo-Farbstoffe regeln. Wir haben speciell die Untersuchung der Amidoazofarbstoffe weiter fortgesetzt, zum Theil, um die früher gegebenen Formeln zu prüfen, zum Theil, um die Farbstoffbildung unter anderen Verhältnissen, als den bisher angewandten, zu untersuchen.

Bisher war nur die Bildung des Methylorange unter der Bedingung untersucht, dass das Dimethylanilin in Salzsäure gelöst war und Dimethylanilin und Diazobenzolsulfosäure in äquimolekularem Verhältniss zur Verwendung kamen. Für diesen Fall ergab sich die Formel

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

a bedeutet die Concentration des salzsauren Dimethylanilins und der Diazobenzolsulfosäure, b die Concentration der überschüssigen Salzsäure. Die Formel bietet die Eigenthümlichkeit, dass nach ihr die Zeit, die zur Umsetzung eines bestimmten Procentsatzes der Componenten nöthig ist, von der Concentration der Componenten unabhängig ist, vorausgesetzt, dass das Verhältniss von a zu b constant gehalten wird. Wir haben zu den schon vorliegenden Versuchen neue hinzugefügt und die Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration neuerdings bestätigt gefunden. Dies gilt auch, wie zu erwarten war, für den Fall, dass an Stelle des Dimethylanilins Diäthylanilin zur Verwendung kommt.

Weiter haben wir den noch nicht behandelten Fall untersucht, dass das salzsaure Salz der Base und die Diazobenzolsulfosäure nicht in äquivalenten Verhältnissen vorhanden sind. Nennen wir die Con-

[1]) H. Goldschmidt und A. Merz, diese Berichte **30**, 670.

centration des Salzes a, die der Diazosäure c, so wird, da die hydrolytisch abgespaltene Menge der Base mit der Gesammtmenge der Diazosäure reagirt, die Geschwindigkeit der Reaction durch die Formel gegeben

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(a-x)(c-x)}{b+x} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

woraus durch Integration die Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{2.3}{a-c} \left\{ (b+c) \log \frac{c}{c-x} - (b+a) \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad (3)$$

folgt. Für den Fall, dass keine überschüssige Salzsäure vorhanden ist, also b gleich Null ist, nimmt die Formel die Gestalt

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{2.3}{a-c} \left\{ c \log \frac{c}{c-x} - a \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad . \; . \quad (3a)$$

an. Aus dieser Gleichung sieht man sofort, dass die Zeit, die zur Umsetzung eines bestimmten Procentsatzes der Componenten, z. B. der Hälfte, benöthigt wird, um so kleiner wird, je mehr a und c differiren. Nimmt man auf wenig Diazobenzolsulfosäure einen grossen Ueberschuss an salzsaurem Dimethylanilin, so wird die Diazosäure viel schneller verschwinden, als wenn man mit äquivalenten Mengen gearbeitet hätte. Nimmt man umgekehrt einen Ueberschuss an Diazosäure, so wird das salzsaure Salz der Base schneller in Farbstoff verwandelt, als wenn nur die äquivalente Menge Diazosäure gebraucht worden wäre. Die experimentelle Prüfung der Gleichung hat sie sowohl für Dimethylanilin wie Diäthylanilin vollkommen bestätigt.

Während in der ersten Arbeit sämmtliche Geschwindigkeitsmessungen bei einer Temperatur (20°) ausgeführt sind, haben wir, wie aus dem im experimentellen Theil Mitgetheilten ersichtlich ist, den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit untersucht. Es zeigte sich hierbei, dass, wie in so vielen Fällen, auch die bekannte Formel

$$\log K = -\frac{A}{T} + B$$

die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsconstante von der Temperatur in befriedigender Weise ausdrückt.

Die Formel (1) ist nicht allein für die Bildung der Amidoazofarbstoffe aus salzsauren Salzen gültig, sondern muss für die Salze aller starken Säuren gültig sein. Um dies nachzuweisen, wurden Versuche mit Trichloressigsäure angestellt. Sie gaben Constanten, die etwas grösser waren, als die mit Salzsäure erhaltenen. Dies stimmt völlig mit der Theorie überein. Bei der Reaction ist der hydrolytisch gespaltene Antheil ξ des Salzes des tertiären Amins

wirksam, wie dies in der ersten Abhandlung nachgewiesen ist. Nach dem Massenwirkungsgesetz besteht die Beziehung

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{x - \xi - a} = \varkappa,$$

oder, wenn man ξ gegen $b + x$ und $a - x$ vernachlässigt,

$$\frac{\xi(b + x)}{a - x} = \varkappa.$$

Nun ist nach Arrhenius[1]) die Constante K in $\frac{55.5\, d_1 d_4}{d_2 d_3}$ aufzulösen. Darin bedeutet

d_1 der jeweilige Dissociationsgrad des Salzes,
d_2 » » » der freien Base,
d_3 » » » der freien Säure,
d_4 » » » des Wassers.

55.5 ist die Grammmol. Wasser im Liter.

$\frac{d_4}{d_2}$ wird constant bleiben, da das Wasser und die Base ihren Dissociationsgrad nach dem gleichen Gesetz ändern. d_1, der Dissociationsgrad des Salzes, ändert sich, da man es mit einem Körper von nahezu vollständiger elektrolytischer Dissociation zu thun hat, im Verlauf der Reaction fast gar nicht, ebenso d_3, wenn die Säure stark ist, sodass man das Product der Dissociationsgrade constant setzen kann. Nun ist die Trichloressigsäure etwas weniger dissociirt, als die Salzsäure, d_3 ist also in diesem Fall etwas kleiner. Dadurch wird $\varkappa$ grösser. Da nun (s. die erste Abhandlung) die Geschwindigkeit durch die Formel

$$\frac{dx}{dt} = k\,\varkappa\,\frac{(a - x)^2}{\sigma + x} = \frac{K(a - x)^2}{\sigma + x}$$

bestimmt ist, so ist es klar, dass K einen grösseren Werth annehmen muss, was durch unsere Versuche bestätigt wird.

Endlich haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, in denen an Stelle von Salzsäure schwächere Säuren, wie Essigsäure, Monochloressigsäure und Dichloressigsäure, also Verbindungen, deren Dissociationsgrad sich mit wachsender Verdünnung nach dem Ostwald-schen Verdünnungsgesetz ändert, angewandt wurden. In diesem Fall sind die für starke Säuren entwickelten Gleichungen nicht mehr anwendbar. Zunächst muss der hydrolysirte Antheil des Salzes berechnet werden. Nennt man denselben ξ, die anfängliche Concentration des Salzes a, den zu Farbstoff umgesetzten Antheil derselben x, die

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 16.

Concentration der überschüssigen schwachen Säure b, so erhält man nach Arrhenius die Beziehung

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - x} = \frac{55.5\, d_1 \cdot d_4}{d_2 \cdot d_3} \quad \ldots\ldots (4)$$

Die Bedeutung von d_1 etc. ist wieder dieselbe wie oben. d_1, die elektrolytische Dissociation des Salzes des tertiären Amins ist wieder als constant zu setzen, ebenso $\frac{d_2}{d_4}$, das Verhältniss der jeweiligen Dissociationsgrade des Wassers und der Base (die hydrolytische Constante der betreffenden Base). Hingegen ist d_3 der Dissociationsgrad der schwachen Säure, wie dies Arrhenius in seiner Abhandlung »über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten«[1]) ausgeführt hat, veränderlich. Die Aenderung dieser Dissociation, die mit dem Verschwinden an Salz und der Concentrationsänderung der Säure während der Farbstoffbildung verknüpft ist, ist in der Gleichung zum Ausdruck zu bringen. Dies geschieht durch Einführung der Affinitätsconstante der Säure, die wir als K' bezeichnen wollen. Es besteht die folgende Relation:

$$\frac{\text{Conc. der Wasserstoffjonen} \times \text{Conc. der Säurejonen}}{\text{Conc. der nichtdiss. Säure.}} = K'.$$

Setzen wir die Normalität der Säure gleich $b + x + \xi$, so ist die Concentration der Wasserstoffjonen $(b + x + \xi)d_3$; die Concentration der Säurejonen wird dann $b d_3$ sein, vermehrt um die Säurejonen des Salzes. Das Salz hat die Concentration $a - x - \xi$. Nehmen wir den Dissociationsgrad des Salzes d_1 gleich 1, was der Wahrheit ziemlich nahekommt, so wird die Concentration der Säurejonen $b d_3 + a - x - \xi$. Die Concentration der nicht dissociirten Säure ist $b(b + x + \xi)(1 - d_3)$. Die obige Gleichung nimmt dann die Form an:

$$\frac{d_3(b + x + \xi)[(b + x + \xi)d_3 + a - x - \xi]}{(b + x + \xi)(1 - d_3)} = K' \quad . \; . \quad (5)$$

d_3 kann gegen 1 vernachlässigt werden, ebenso $(b + x + \xi)d_3$ gegen $a - x - \xi$, letzteres wenigstens so lange, als x nicht zu gross geworden ist. d_3, das gesucht ist, wird dann durch die Formel gegeben:

$$d_3 = \frac{K'}{a - x - \xi} \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

Durch Einführung dieses Ausdrucks in Gleichung (4) erhält diese die Form

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{(a - x - \xi)^2} = \frac{55.5\, d_1 d_4}{K' \cdot d_2} = \varkappa \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

Um für ξ einen einfachen Ausdruck zu finden, wurde bei Ableitung der Formel für starke Säuren ξ gegen $b + x$ und $a - x$ ver-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 5, 1, 11, 822.

nachlässigt (s. I. Mittheilung S. 674), was in jenem Fall vollständig berechtigt war. Arbeitet man aber mit schwachen Säuren, wie z. B. Essigsäure, so hat ξ, die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Basenmenge einen beträchtlichen Werth, wie z. B. in der oben citirten Arbeit von Arrhenius für Anilinacetat nachgewiesen ist. Wir haben uns aber, um zu einer handlichen Formel zu kommen, so geholfen, dass wir b, den Säureüberschuss, in solchen Fällen sehr gross wählten, bei Essigsäure z. B. nahmen wir die Concentration der Essigsäure mindestens zehnmal so gross, als die der Base. Dadurch wird die Hydrolyse stark zurückgedrängt, und man kann dann schon eher ξ gegen $a - x$ und $b + x$ vernachlässigen. Gleichung (7) kommt dann auf die vereinfachte Form

$$\frac{\xi(b + x)}{(a - x)^2} = \varkappa \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

und für ξ findet man

$$\xi = \frac{\varkappa\,(a - x)^2}{b + x} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Die Reactionsgeschwindigkeit ist, wenn man die Concentration der Diazobenzolsulfosäure gleich der der Base gewählt hat,

$$\frac{dx}{dt} = k\,\xi(a - x).$$

Durch Einsetzen des Werthes für ξ erhält man

$$\frac{dx}{dt} = k\,\varkappa\,\frac{(a - x)^3}{b + x} = K\,\frac{(a - x)^3}{(b + x)} \quad . \; . \; . \quad (10)$$

Daraus findet man durch Integration

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{a + b}{2\,a^2} \cdot \frac{x\,(2\,a - x)}{(a - x)^2} - \frac{x}{a\,(a - x)}\right\} \quad . \; . \; . \quad (11)$$

Aus dieser Gleichung kann man ersehen, dass auch bei Anwendung schwacher Säuren ein Säureüberschuss die Geschwindigkeit der Reaction beeinträchtigt. Im Gegensatz aber zu dem Reactionsverlauf bei Anwendung starker Säuren ist hier die angewandte Concentration von Base und Diazosäure, wenn man beide gleich gross gewählt hat, nicht mehr ohne Einfluss auf die Umsetzungszeit; vielmehr wird die Reaction um so schneller verlaufen, je concentrirtere Lösungen zur Anwendung kommen. Alle diese Voraussagungen sind durch das Experiment bestätigt worden.

Nun ist noch die in den verschiedenen Gleichungen vorkommende Constante K zu besprechen. K ist nicht die eigentliche Geschwindigkeitsconstante, sondern das Product derselben (k) mit einer Gleichgewichtsconstante $\varkappa$. k, das nur von der Temperatur abhängig ist, muss immer denselben Werth vorstellen, wenn die betreffende tertiäre Base in wässriger Lösung mit Diazobenzolsulfosäure reagirt, $\varkappa$ hingegen

ist von der Natur der Säure, in der die Base gelöst ist, abhängig. Für starke Säuren, wie z. B. Salzsäure, ist $\varkappa = 55.5 \frac{d_1 d_4}{d_2 . d_3}$. $55.5 . \frac{d_4}{d_2}$ ist die hydrolytische Constante, d_1 und d_3 — die Dissociationsgrade des Salzes und der Säure — sind beide nahezu gleich eins. $\varkappa$ stellt demnach die hydrolytische Constante vor und K das Product der Geschwindigkeitsconstante mit dieser. Wie sich die Verhältnisse bei der Trichloressigsäure gestalten, ist schon oben besprochen.

Hat man es mit einer schwachen Säure zu thun, so ist, wie oben gezeigt wurde, $\varkappa = 55.5 . \frac{d_1 . d_4}{d_2 . K'}$. K' ist die Affinitätsgrösse der betreffenden Säure, $55.5 . \frac{d_4}{d_2}$ die hydrolytische Constante; d_1, der Dissociationsgrad des Salzes, kann wieder gleich eins gesetzt werden. Demnach ist in diesem Fall $K = k \frac{55.5\, d_4}{d_2 K'}$, d. h. das Product der Geschwindigkeitsconstante mit der hydrolytischen Constante, dividirt durch die Affinitätsconstante der Säure. Wenn man also den für eine schwache Säure gefundenen K-Werth mit der Affinitätsconstante dieser Säure multiplicirt, so muss man den K-Werth für Salzsäure finden. Auch dies hat sich durch das Experiment bestätigen lassen. Aus den für Essigsäure und Monochloressigsäure gefundenen Werthen bei 25^0 ergiebt sich durch Multiplication mit 0.000018, resp. 0.00155, den Affinitätsgrössen dieser zwei Säuren, nahezu der Werth, der bei den Salzsäureversuchen gefunden wurde. Bei der Dichloressigsäure herrscht keine Uebereinstimmung. Dies hat seinen Grund darin, dass die Vereinfachungen, die mit Gleichung (5) vorgenommen wurden, für eine so weitgehend dissociirte Säure nicht mehr zulässig sind.

Experimentelles.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie in der ersten Mittheilung beschrieben ist. Der Fortgang der Reaction wurde durch Bestimmung des Diazostickstoffs gemessen.

Zunächst seien neuerliche

Versuche mit salzsaurem Dimethylanilin

angeführt. a bedeutet in allen Fällen die Concentration des Salzes, c die der Diazobenzolsulfosäure, b die der überschüssigen Säure. Die Berechnung erfolgte, wenn c = a war, nach Formel (1), andernfalls nach den Formeln (3), resp. (3a). ϑ bedeutet die Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt ist.

Tabelle 1.

a = 0.04 c = a b = 0 ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
15	10.44	0.0274	0.0054
40	8.27	0.0213	0.0058
75	7.00	0.0184	0.0053
135	5.72	0.0150	0.0051
215	4.54	0.0119	0.0053
360	3.64	0.0096	0.0049
		Mittel:	0.0053

Tabelle 2.

a = 0.05 c = a b = 0 ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
15	10.51	0.0345	0.0052
35	8.53	0.0275	0.0059
60	7.46	0.0245	0.0055
90	6.52	0.0214	0.0054
120	5.91	0.0194	0.0053
150	5.33	0.0175	0.0054
		Mittel:	0.0055

Tabelle 3.

a = 0.04 c = a b = 0.04 = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
45	12.47	0.0328	0.0054
110	9.99	0.0263	0.0057
200	7.30	0.0192	(0.0072)
300	6.54	0.0172	0.0060
380	5.77	0.0152	0.0061
530	4.85	0.0127	0.0055
		Mittel:	0.0057

Wie man sich auf graphischem Wege überzeugen kann, ist in den beiden ersten Versuchsreihen trotz der verschiedenen Concentrationen der reagirenden Bestandtheile die Umsetzung jedesmal nach 58 Minuten bis zur Hälfte vorgeschritten, wie es die Theorie verlangt. Die in der dritten Tabelle enthaltene Reihe mit Salzsäureüberschuss zeigt dieselbe Verlangsamung der Geschwindigkeit, wie die in der

ersten Mittheilung enthaltenen Versuchsreihen, bei denen b gleich a gewählt ist, obgleich a beträchtlich grösser gewählt ist. Die folgenden Tabellen enthalten die Versuche mit nicht äquimolekularen Mengen von salzsaurem Dimethylanilin und Diazobenzolsulfosäure.

Tabelle 4.

$a = 0.05 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	c — x	K
10	10.79	0.0285	0.0049
25	8.79	0.0231	0.0054
50	6.96	0.0183	0.0056
85	5.57	0.0146	0.0057
145	4.33	0.0114	0.0054
225	3.25	0.0085	0.0054
		Mittel:	0.0054

Tabelle 5.

$a = 0.08 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	c — x	K
10	9.40	0.0247	0.0058
25	7.11	0.0187	0.0056
45	5.72	0.0150	0.0053
70	4.42	0.0116	0.0052
100	3.54	0.0093	0.0049
140	2.62	0.0069	0.0049
		Mittel:	0.0053

Bei den in Tabelle 4 angegebenen Concentrationsverhältnissen ist die Reaction schon nach 41 Minuten bis zur Hälfte abgelaufen, bei den Versuchsbedingungen in Tabelle 5 schon nach 22 Minuten. Dies ergiebt sich sowohl auf graphischem Wege, wie durch Einsetzen der Constante 0.0053 und der angewandten Concentrationen in Gleichung (3a) und Auflösen nach t. Dabei ist zu bemerken, dass nur das Verhältniss a : c für die Umsetzungszeit maassgebend ist, nicht aber a und c selbst. Die Umsetzungszeit für einen bestimmten Procentsatz muss z. B. dieselbe sein, wenn a und c 0.06 und 0.03, als wie wenn sie 0.08 und 0.04 sind.

Wendet man einen Ueberschuss von Diazobenzolsulfosäure an, ist also $c > a$, so gelten die Gleichungen (3) und (3a) ebenfalls, wie aus der folgenden Versuchsreihe hervorgeht:

Tabelle 6.

$a = 0.035 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	c — x	K
10	11.44	0.0301	0.0053
30	9.67	0.0254	0.0049
50	8.23	0.0216	0.0058
75	7.55	0.0198	0.0053
120	6.43	0.0169	0.0055
180	5.66	0.0149	0.0052
360	4.14	0.0109	0.0064
530	3.57	0.0094	0.0055
		Mittel:	0.0055

In den folgenden Versuchsreihen ist a > c gewählt und ausserlem ein Ueberschuss an Salzsäure angewandt. Berechnung nach Gleichung (3).

Tabelle 7.

$a = 0.05 \quad c = 0.04 \quad b = 0.05 = a \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	c — x	K
40	12.49	0.0328	0.0058
85	10.49	0.0276	0.0058
140	8.93	0.0235	0.0056
200	7.60	0.0200	0.0056
310	5.96	0.0155	0.0057
400	4.79	0.0126	0.0061
500	4.00	0.0105	0.0062
		Mittel:	0.0058

Während ohne Anwendung eines Salzsäureüberschusses beim Verhältniss $\frac{a}{b} = \frac{5}{4}$ die Reaction nach 41 Minuten zur Hälfte abgelaufen ist, verlangsamt die Verdoppelung der Säuremenge die Geschwindigkeit so sehr, dass 200 Minuten zur halben Umsetzung nöthig werden.

Tabelle 8.

$a = 0.0434 \quad c = 0.04 \quad b = 0.0366 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	c — x	K
45	12.30	0.0323	0.0049
110	9.16	0.0241	0.0062
190	7.52	0.0198	0.0058
300	6.03	0.0158	0.0058
390	5.20	0.0137	0.0057
		Mittel:	0.0057

Der Temperaturcoëfficient der Reaction.

Der am häufigsten wiederkehrende Werth von K ist bei den Versuchen bei 20° 0.0053. Um den Temperaturcoëfficienten der Reaction zu finden, wurden bei 30° Versuche angestellt.

Tabelle 9.

$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 30^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	10 80	0.0283	0.0135
10	9.50	0.0250	0.0131
20	7.89	0.0207	0.0136
40	6.30	0.0166	0.0134
120	3.82	0.0100	0.0134
200	2.80	0.0077	0.0137
		Mittel:	0.0135

Aus den Werthen von K_{20} und K_{30} wurden die Constanten für die bekannte Formel

$$\log K = -\frac{A}{T} + B$$

berechnet, worin T die Bedeutung $273 + \vartheta$ hat. So wurde gefunden:

$$\log K = -\frac{3605}{T} + 10.028.$$

Um diese Formel zu prüfen, wurden Versuche bei 25° vorgenommen.

Tabelle 10.

$a = 0.04 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 25^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	11.57	0.0304	0.0083
15	9.55	0.0251	0.0085
35	7.83	0.0206	0.0080
60	6.40	0.0168	0.0086
100	5.05	0.0133	0.0091
130	4.60	0.0121	0.0086
180	3.70	0.0097	0.0094
		Mittel:	0.0086

Tabelle 11.

$a = 0.04 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 25^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	11.49	0.0302	0.0088
35	7.93	0.0208	0.0077
60	6.33	0.0166	0.0088
100	5.10	0.0134	0.0089
140	4.42	0.0116	0.0086
200	3.55	0.0093	0.0092
		Mittel:	0.0087

Setzt man in die obige Temperaturgleichung für T 273 + 25 ein, so erhält man 0.0085 für K_{25}, in guter Uebereinstimmung mit dem gefundenen Werth.

Versuche mit salzsaurem Diäthylanilin.

Das Diäthylanilin war aus dem Handelsproduct dargestellt. Durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid waren die etwa noch vorhandenen primären und secundären Basen entfernt worden. Das gereinigte Product zeigte den constanten Siedepunkt 208°. Die Versuche ergaben, dass die Farbstoffbildung aus dieser Base und Diazobenzolsulfosäure ganz beträchtlich langsamer vor sich geht, als mit Dimethylanilin.

Tabelle 12.

$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
50	11.48	0.0302	0.00088
110	9.90	0.0260	0.00090
180	9.05	0.0238	0.00090
260	8.20	0.0215	0.00092
365	7.41	0.0195	0.00092
500	6.59	0.0173	0.00095
		Mittel:	0.00093

Tabelle 13.

$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
40	11.36	0.0299	0.00119
90	10.43	0.0274	0.00091
150	9.32	0.0245	0.00096
220	8.82	0.0232	0.00082
305	7.98	0.0210	0.00086
420	6.84	0.0180	0.00100
		Mittel:	0.00096

Tabelle 14.

$a = 0.05$ $c = 0.05 = a$ $b = 0$ $\vartheta = 20^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
50	11.53	0.0373	0.00096
110	9.89	0.0325	0.00099
180	8.86	0.0291	0.00099
300	7.75	0.0255	0.00097
400	6.97	0.0229	0.00101
500	6.55	0.0215	0.00096
		Mittel:	0.00098

Tabelle 15.

$a = 0.04$ $c = 0.04 = a$ $b = 0$ $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
20	12.05	0.0317	0.00149
50	10.92	0.0288	0.00131
90	9.47	0.0249	0.00145
210	7.62	0.0200	0.00146
300	6.74	0.0177	0.00148
400	6.06	0.0159	0.00148
		Mittel:	0.00145

Tabelle 16.

$a = 0.05$ $c = 0.05 = a$ $b = 0$ $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
30	11.35	0.0372	0.00160
60	10.49	0.0345	0.00132
100	9.52	0.0313	0.00130
150	8.54	0.0281	0.00137
210	7.65	0.0251	0.00142
305	6.63	0.0218	0.00152
400	5.89	0.0193	0.00157
		Mittel:	0.00144

Tabelle 17.

$a = 0.05$ $c = 0.05 = a$ $b = 0$ $\vartheta = 30^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
15	11.68	0.0384	0.00258
35	10.50	0.0345	0.00226
60	9.32	0.0306	0.00239
90	8.36	0.0275	0.00247
135	7.35	0.0241	0.00254
200	6.41	0.0211	0.00253
		Mittel:	0.00246

Aus den Werthen bei 20° (0.00096) und bei 30° (0.00246) berechnet sich die Temperaturgleichung zu

$$\log K = -\frac{3628}{T} + 9.364$$

für 25° berechnet sich K daraus zu 0.00155 gegen 0.00145 gefunden.

Versuche mit Trichloressigsäure.

Nach dem im theoretischen Theil Besprochenen muss die Reaction einer tertiären Base, in Trichloressigsäure gelöst, mit Diazobenzolsulfosäure nach demselben Gesetz verlaufen, wie bei Anwendung von Salzsäure; doch muss die Geschwindigkeit etwas grösser sein. Dies ergiebt sich aus den folgenden Versuchen, deren erster mit Dimethylanilin ausgeführt ist, während beim zweiten Diäthylanilin zur Anwendung kam.

Tabelle 18.

a (trichloressigs. Dimethylanilin) = 0.03 c = 0.03 = a b = 0 $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	11.21	0.0220	0.0124
10	9.91	0.0195	0.0107
20	8.85	0.0174	0.0089
35	7.51	0.0148	0.0092
60	6.29	0.0124	0.0106
100	4.97	0.0098	0.0094
		Mittel:	0.0102

Tabelle 19.

a (trichloressigs. Diäthylanilin) = 0.04 c = 0.04 = a b = 0 $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
25	11.74	0.0309	0.00150
50	10.19	0.0268	0.00186
80	9.90	0.0260	0.00135
120	9.09	0.0239	0.00133
170	7.88	0.0207	0.00160
230	7.51	0.0197	0.00140
		Mittel:	0.00151

Versuche mit Essigsäure.

Sämmtliche Versuche sind mit Diäthylanilin vorgenommen, da die Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf eine essigsaure Lösung von Dimethylanilin zu schnell verläuft, als dass genaue Messungen möglich wären. Die Berechnung erfolgte nach der oben entwickelten Gleichung (11),

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{a+b}{2a^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{x}{a(a-x)}\right\},$$

worin b den Ueberschuss der Essigsäure (Concentration der gesammten Säure, vermindert um die Concentration des Diäthylanilins) bedeutet. Die Versuche geben keine guten Constanten, vielmehr sinken die Werthe von K fast continuirlich. Dies hat offenbar seinen Grund darin, dass die in der Ableitung gemachte Voraussetzung, dass ξ vernachlässigt werden kann, trotz des grossen Säureüberschusses nicht zutrifft. Trotzdem zeigt es sich, dass die über die Farbstoffbildung gemachten Annahmen im Grossen und Ganzen richtig sein müssen, denn trotz vorgenommener Concentrationsänderungen von a und b bleiben die gleichen Zeiten entsprechenden K-Werthe bei gleichen Temperaturen nahezu gleich.

Tabelle 20.

$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.36 = 9a \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	8.78	0.0231	47.8
10	7.16	0.0188	41.3
20	5.97	0.0157	32.4
40	4.23	0.0111	35.9
70	3.30	0.0087	34.5
120	2.58	0.0068	34.0

Tabelle 21.

$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.56 = 14a \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.89	0.0260	48.6
20	6.44	0.0169	41.4
40	4.99	0.0130	38.4
70	3.97	0.0104	35.9
120	3.17	0.0083	34.0
200	2.34	0.0061	38.7

Tabelle 22.

$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.76 = 19a \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	10.57	0.0278	51.3
10	8.79	0.0231	48.1
20	7.06	0.0186	43.9
40	5.57	0.0146	39.6
70	4.33	0.0114	39.7
120	3.35	0.0088	40.4
200	2.42	0.0064	47.2

Tabelle 23.

a = 0.03 c = 0.03 = a b = 0.27 = 9 a $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	8.27	0.0163	74.0
10	6.93	0.0137	59.3
20	5.22	0.0103	59.1
35	4.24	0.0084	53.3
60	3.30	0.0065	54.4

Tabelle 24.

a = 0.03 c = 0.03 = a b = 0.37 $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.16	0.0181	73.1
10	7.55	0.0151	62.0
20	5.78	0.0114	63.0
35	4.87	0.0096	53.6
60	3.79	0.0075	53.8
100	2.97	0.0059	53.8

Tabelle 25.

a = 0.03 c = 0.03 = a b = 0.47 $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.59	0.0189	81.4
10	7.96	0.0157	70.7
20	6.03	0.0119	71.9
35	5.17	0.0102	70.0
60	4.14	0.0082	66.9
100	2.79	0.0055	78.3

Tabelle 26.

a = 0.04 c = 0.04 = a b = 0.36 = 9 a $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	7.23	0.0190	87.6
10	5.86	0.0146	77.1
20	4.67	0.0123	57.2
35	3.46	0.0091	63.0
60	2.59	0.0068	68.0
100	2.12	0.0056	61.0

Tabelle 27.

a = 0.04 c = 0.04 = a b = 0.46 $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	8.43	0.0222	72.5
10	6.68	0.0176	61.8
20	5.06	0.0133	60.4
40	3.77	0.0099	58.0
70	2.91	0.0076	58.0
100	2.18	0.0057	61.6

Man kann aus diesen Versuchen zunächst sehen, dass die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung von der Menge der Essigsäure abhängig ist, wie es die Theorie verlangt. Ferner geht namentlich durch Vergleich der Tabellen 23 und 26 deutlich hervor, dass die Concentration von Base und Diazosäure gleichfalls von Einfluss auf die Geschwindigkeit ist. Grösserer Concentration entspricht, im Gegensatz zur Farbstoffbildung bei Anwesenheit einer starken Säure, auch eine grössere Geschwindigkeit.

Versuche mit Monochloressigsäure.

Bei diesen Versuchen kam gleichfalls nur Diäthylanilin zur Anwendung. Die Ueberschüsse an Säure mussten hier nicht so gross gewählt werden, wie bei den Essigsäureversuchen; immerhin war die Anwendung eines Ueberschusses nöthig, da sich das Diäthylanilin in der berechneten Menge verdünnter Monochloressigsäure nicht vollständig löste.

Tabelle 28.

a = 0.03 c = 0.03 = a b = 0.06 = 2a $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
20	11.31	0.0223	(1.45)
45	9.89	0.0195	1.12
75	8.42	0.0166	1.15
115	7.43	0.0146	1.10
165	6.60	0.0130	1.04
220	5.71	0.0113	1.12
		Mittel:	1.11

Tabelle 29.

a = 0.04 c = 0.04 = a b = 0.08 = 2a $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
15	11.66	0.0306	1.26
35	9.07	0.0238	(1.47)
60	8.39	0.0222	1.10
90	7.15	0.0188	1.15
125	6.41	0.0168	1.13
180	5.27	0.0138	1.28
		Mittel:	1.18

Tabelle 30.

a = 0.04 c = 0.04 = a b = 0.16 = 4a $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
20	12.80	0.0336	1.07
50	10.66	0.0280	1.09
90	8.88	0.0233	1.15
140	7.59	0.0199	1.17
200	6.47	0.0170	1.29
		Mittel:	1.15

Bei diesen Versuchen ist die Uebereinstimmung eine weit bessere, weil die Bedingungen, unter welchen die Gleichung (11) abgeleitet ist, bei Anwendung einer Säure von der Stärke der Monochloressigsäure vollständiger erfüllt sind, als bei Essigsäure. Der Vergleich der Tabellen 28 und 29 zeigt, dass die Umsetzung bei stärkerer Concentration rascher verläuft, als bei schwächerer. Tabelle 30 zeigt, mit Tabelle 29 verglichen, die Verlangsamung der Reaction durch Anwendung einer grösseren Säuremenge.

Versuche mit Dichloressigsäure.

Die Dichloressigsäure wurde in Combination mit Diäthylanilin untersucht. Da die Säure ihren Dissociationsgrad nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz ändert, so muss die Geschwindigkeitsconstante nach der Gleichung (11) berechnet werden. Man erhält so auch thatsächlich gut stimmende Constanten, indessen haben dieselben nicht ganz die Bedeutung, wie bei Essigsäure und Monochloressigsäure, wie dies schon oben auseinandergesetzt ist. Die Zurückdrängung des Dissociationsgrades dieser Säure durch die Anwesenheit des dichloressigsauren Diäthylanilins ist nämlich in Folge der Grösse des Dissociationsgrades nicht so weitgehend, als in der Ableitung von Glei-

chung (11) angenommen ist. In Folge dessen fallen die Werthe von K zu gross aus.

Tabelle 31.

a = 0.03 c = 0.03 = a b = 0.015 = $^1/_2$a $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
20	12.56	0.0248	0.23
40	11.33	0.0223	0.22
70	9.98	0.0197	0.22
110	9.01	0.0178	0.21
155	7.73	0.0152	0.26
210	7.44	0.0147	0.21
320	6.59	0.0130	0.21
		Mittel:	0.22

Tabelle 32.

a = 0.03 c = 0.03 = a b = 0.03 = a $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
40	12.39	0.0244	0.24
80	11.16	0.0215	0.24
130	10.32	0.0203	0.18
190	9.31	0.0184	0.18
290	7.98	0 0157	0.20
400	7.24	0.0143	0.19
		Mittel:	0.21

Tabelle 33.

a = 0.04 c = 0.04 = a b = 0.02 = $^1/_2$a $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
20	12.12	0.0319	0.21
40	11.02	0.0287	0.21
70	9.65	0.0254	0.19
110	8.36	0.0220	0.21
155	7.33	0.0193	0.23
210	6.66	0.0175	0.22
		Mittel:	0.21

Prüfung der Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Farbstoffbildung und der Affinitätsgrösse der Säuren.

Im theoretischen Theil ist auseinandergesetzt worden, dass unter der Annahme, dass der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Theil

der Base mit der Diazobenzolsulfosäure reagirt, eine Beziehung zwischen der hydrolytischen Constante der betreffenden Base und der Constante K besteht. Bei Anwendung starker Säuren ist $K = \frac{55.5\, d_4}{d_2} . k$, worin k die wahre Geschwindigkeitsconstante bedeutet; hat man schwächere, dem Verdünnungsgesetz folgende Säuren angewandt, so ist $K = \frac{55.5\, d_4}{d_2\, K'} k$. K' ist die Affinitätsgrösse der betreffenden Säure. Man muss daher aus den mit Salzsäure gefundenen K-Werthen die Constanten der schwächeren Säuren berechnen können, indem man sie durch die betreffenden Affinitätsconstanten dividirt. Damit ergiebt sich sofort, dass die Reaction um so schneller verlaufen muss, je schwächer die angewandte Säure ist.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten und gefundenen Werthe von K für Monochloressigsäure und Essigsäure für die Versuche mit Diäthylanilin zusammengestellt. Für die letztere Säure sind als gefundene Werthe die Mittel der Anfangswerthe gesetzt. Die Affinitätsconstanten K' sind Ostwald's Bestimmungen [1]) entnommen. Bei der Essigsäure ist K' für 20° und 25° gleich gross genommen, da sich bei dieser Säure die Affinitätsconstante nur sehr unbedeutend mit der Temperatur ändert [2]). Die Dichloressigsäure ist aus oben angegebenen Gründen nicht mit aufgenommen.

Säure	ϑ	K_{HCl}	100 K'	$\frac{K_{HCl}}{K'}$	K gef.
Monochloressigsäure . .	25°	0.00145	0.155	0.94	1.15
Essigsäure	25°	0.00145	0.0018	80.6	77.7
Essigsäure	20°	0.00095	0.0018	52.8	49.2

Diese Uebereinstimmung beweist wohl unzweideutig, dass die Voraussetzungen, unter welchen die Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet sind, zutreffen. Damit dürfte der Process der Farbstoffbildung aus Aminen und Diazobenzolsulfosäure oder analogen Stoffen aufgeklärt sein. Vielleicht trägt dieses Resultat dazu bei, den Werth der physikalischen Chemie für organisch-chemische Untersuchungen darzuthun.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

[1]) Z. physik. Chem. 3, 418. [2]) Jahn, Z. physik. Chem. 16, 72.

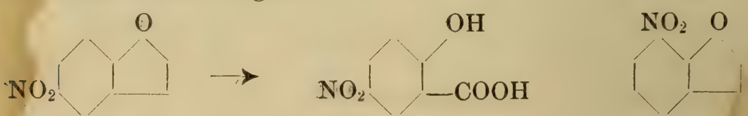
383. R. Stoermer und O. Richter: Ueber die Nitrirung des Cumarons.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 12. August.)

Das Cumaron ist bekanntlich gegen starke Mineralsäuren ausserordentlich empfindlich. Brom- und Jod-Wasserstoff verwandeln es in amorphe Producte, conc. Schwefelsäure in harziges Paracumaron. Die daneben entstehenden Sulfosäuren krystallisiren nicht, und ihre Salze trocknen zu seifenartigen Schmieren ein[1]). Oxydirende Mittel wie Chromsäure und Permanganat lassen Cumaron entweder unverändert oder verbrennen es vollständig. Es erschien daher nicht sehr aussichtsvoll, die Einwirkung der Salpetersäure zu untersuchen. Ueberraschender Weise liessen sich jedoch aus dem Reactionsproduct zwischen Cumaron und conc. Salpetersäure nicht nur zwei isomere Nitrocumarone, sondern auch ein wohl definirtes Oxydationsproduct gewinnen.

In analoger Weise wurden aus Monobrom- und Monochlor-Cumaron Nitrohalogencumarone, und diese sogar in guter Ausbeute, gewonnen. Wie aber die Untersuchung des Cumarons selbst viel Unerwartetes lieferte, so auch hier: es gelang nicht, aus den Nitroverbindungen zu den entsprechenden Amidocumaronen zu gelangen. Es wurde nicht nur aus dem Nitrocumaron die Nitrogruppe eliminirt, sondern sogar aus Nitrobromcumaron in verschiedenen Fällen auch das Bromatom. Indess bedarf diese merkwürdige Reaction noch eingehenderer Untersuchung.

Die beiden isomeren Nitrocumarone unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol und ihren Schmelzpunkt. Dem höher schmelzenden vom Schmp. 134° entspricht eine gleichzeitig entstehende Nitrosalicylsäure vom Schmp. 228°. Für das niedriger schmelzende Product (Schmp. 85°) konnte eine zugehörige Säure bisher nicht isolirt werden. Die Constitution dieser Verbindungen ist mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende:



Schmp. 134°. Schmp. 228°. Schmp. 85°.

Nitrirungsversuche.

Beim tropfenweisen Eintragen von Cumaron in abgekühlte rauchende Salpetersäure erfolgt sehr heftige Reaction und starke Er-

[1]) Krämer und Spilker, diese Berichte 23, 81.

wärmung. Man erhält eine dunkelgefärbte harzige Masse, aus der sich ein bestimmt charakterisirter Körper nicht erhalten lässt. Ebenso erfolglos verläuft der Versuch, wenn man Cumarondämpfe durch die conc. Säure leitet.

Besseren Erfolg hatten wir nach folgendem Verfahren: 5 g Cumaron werden in 50 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41 eingetragen. Nach kurzer Zeit färbte sich das obenauf schwimmende Oel dunkel, und es trat unter Entwickelung von braunrothen Dämpfen heftige Erwärmung ein, wobei, um die Reaction abzuschwächen, der Kolben ab und zu in kaltes Wasser getaucht wurde. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die entstandene, braune, zähe Masse mit Wasser gewaschen und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Dabei ging eine schwach gelblich gefärbte, krystallinische Substanz über, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe glänzende Nadeln lieferte, die federartig angeordnet waren und bei 134° schmolzen. Ausbeute 5 pCt.

Erheblich günstiger verlief der Versuch, die Nitrirung in Eisessiglösung vorzunehmen, wenngleich auch hier die Einwirkung noch ausserordentlich heftig verlief und zuweilen ein Herausschleudern der Flüssigkeit aus dem Gefässe veranlasste. Nach beendeter Reaction wurde mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert, und der Aetherrückstand der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Die Ausbeute an Nitrocumaron betrug hier wenigstens 12 pCt.

Analyse: Ber. Procente: C 58.89, H 3.06, N 8.58.
Gef. » » 58.59, » 3.19, » 8.86.

Beim Umkrystallisiren blieb in der alkoholischen Mutterlauge immer eine niedriger schmelzende Substanz, die besonders nach dem letzten Verfahren reichlicher erhalten wurde, und nach wiederholtem Umkrystallisiren kleine gelbe Nadeln bildete, welche sich am Lichte leicht oberflächlich dunkel färbten und bei 85° schmolzen. Wir vermuthen darin das dem *o*-Nitrophenol entsprechende isomere Nitrocumaron.

Analyse: Ber. Procente: C 58.89, H 3.06, N 8.58.
Gef. » » 58.46, » 3.29, » 8.83.

Im Destillationskolben hinterblieb ein braungefärbtes, sprödes Harz, das von Alkalien nicht gelöst wurde. Die darüberstehende braune klare Flüssigkeit wurde abgehoben und eingeengt. Dabei schied sich ein Oel ab, aus dem, ebenso wie an der Oberfläche der wässrigen Lösung, nach längerem Stehen gelbe Nadeln auskrystallisirten. Diese lösten sich unter Kohlensäureentwickelung in Sodalösung und wurden auf Zusatz einer Säure wieder ausgefällt. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 228°, den für *p*-Nitrophenol-*o*-carbonsäure von Hübner angegebenen Schmelzpunkt.

Analyse: Ber. Procente: N 7.64.
Gef. » » 7.57.

Nitrobromcumaron, $C_8H_4OBr.NO_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Eintragen von Monobromcumaron in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.41 unter schwachem Erwärmen. Nach dem Erkalten erstarrt das am Boden schwimmende Oel zu einer krystallinischen Masse, und auch aus der Salpetersäure scheiden sich feine nadelförmige Krystalle ab. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol resultirten lange, dünne, glänzende Nadeln von röthlich gelber Farbe. Schmp. 132°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.78, Br 33.05.
Gef. » » 5.75, » 33.35.

Nitrochlorcumaron, $C_8H_4OCl.NO_2$,

wurde ganz analog der Bromverbindung erhalten in Form von feinen gelben Nadeln vom Schmp. 147°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.08, Cl 17.97.
Gef. » » 7.25, » 18.11.

Auch hier wurde aus der alkoholischen Mutterlauge noch ein niedriger schmelzender Körper erhalten, der aber noch nicht untersucht wurde.

Bei der Nitrirung der Halogencumarone scheint eine gleichzeitige Oxydation nicht stattzufinden, wenigstens konnten vorläufig Säuren nicht aufgefunden werden. Wir beabsichtigen weiterhin die Einwirkung von Zinkalkylen auf Bromcumaron sowie auf Nitrobrom- resp. -chlorcumaron zu untersuchen.

Rostock, im August 1897.

---

384. F. Kehrmann und G. Betsch: Ueber 1.4-Diaminochinon.

(Eingegangen am 5. August.)

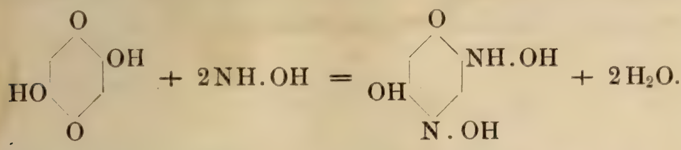
Allgemeiner Theil.

Wie der Eine von uns vor längerer Zeit mitgetheilt hat[1]), ist das von Nietzki und F. Schmidt[2]) durch Reduction des sogen. Dioxims des 1.4-Dioxychinons erhaltene Diaminodioxybenzol kein Diaminohydrochinon, wie die erwähnten Forscher geglaubt hatten, sondern identisch mit demjenigen Diaminoresorcin, welches von Typke[3]) durch Reduction des symmetrischen Dinitroresorcins dargestellt worden war. Hieraus folgt, dass das von den genannten Chemikern beschriebene Oxydationsproduct des vermeintlichen Di-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 41, 87. [2]) Diese Berichte 22, 1656.
[3]) Diese Berichte 16, 555.

aminohydrochinons nichts anderes ist, als das von Typke bereits erhaltene sogenannte Diiminoresorcin, welchem nach Nietzki und F. Schmidt die Formel des Aminooxychinonimids zukommt. Auffallender Weise wirkt demnach Hydroxylamin bei Gegenwart von Salzsäure auf symmetrisches Dioxychinon entsprechend folgender Gleichung ein:

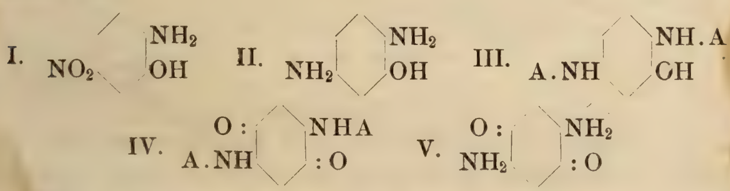


Es werden also nicht, wie man erwarten müsste, und wie es auch Nietzki und Schmidt angenommen haben, beide Chinonsauerstoffatome, sondern merkwürdiger Weise nur eines derselben zugleich mit dem dazu in Metastellung stehenden Hydroxyl angegriffen. Nur so lässt es sich verstehen, warum durch Reduction und Oxydation dieses Oxims nicht Hydrochinon-, sondern Resorcin-Derivate entstehen.

p-Diaminochinon und *p*-Diaminohydrochinon waren daher bisher ebensowenig bekannt, wie das normale Dioxim des Dioxychinons[1]).

Da diese Substanzen jedoch wegen ihrer Beziehungen zum Chloranilamid ein gewisses theoretisches Interesse beanspruchen, so haben wir dieselben darzustellen versucht, und zwar ist es uns gelungen, unser Ziel auf folgendem Wege zu erreichen.

p-Nitrodiazobenzolimid wurde nach dem Verfahren von Friedländer und Zeitlin[2]) in Nitroaminophenol (Formel I) verwandelt und dieses zu Oxy-*p*-phenylendiamin (Formel II) reducirt. Dessen Diacetylderivat (Formel III) geht durch Chromsäure in Eisessiglösung ziemlich glatt in Diacetaminochinon (Formel IV) über, welches dann durch Verseifen mit Schwefelsäure das 1.4-Diaminochinon liefert (Formel V).

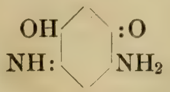
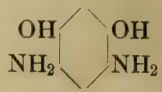


Dieses Letztere zeigte sich als ganz verschieden von dem aus Dioxychinon dargestellten Körper gleicher Zusammensetzung, welcher

[1]) Die nur die Arbeit von Nietzki und Schmidt berücksichtigenden Angaben in der III. Auflage von Beilstein's Handbuch sind dementsprechend zu ändern.

[2]) Diese Berichte **27**, 196.

seinerseits nochmals durch eine vergleichende Untersuchung mit voller Sicherheit als Aminooxychinonimid (Formel VI)

VI.  VII. 

und als identisch mit dem Oxydationsproduct des Typke'schen Diaminoresorcins (VII) charakterisirt worden ist.

Experimenteller Theil.

Oxy-*p*-phenylendiamin.

25 g nach dem Verfahren von Friedländer und Zeitlin aus *p*-Nitrodiazobenzolimid dargestelltes Nitroaminophenol werden portionsweise in eine gekühlte Auflösung von $3^1/_2$ Molekülen $SnCl_2$ in 100 ccm reiner rauchender Salzsäure eingetragen. Die nach vollendeter Reduction unter Wasserkühlung mit Salzsäuregas gesättigte dunkle Flüssigkeit scheidet innerhalb 12 Stunden ein Zinndoppelsalz aus, welches abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt wird. Das Filtrat wird zur Vermeidung von Luftoxydation in einem Kolben schnell auf ein kleines Volumen eingekocht, wobei in einem bestimmten Moment die Lösung plötzlich zu einer aus langen, farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wird abgesaugt und mit 20-procentiger Salzsäure gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit liefern nach erneutem Eindampfen noch eine zweite und dritte Krystallisation. Die Gesammtausbeute an fast reinem Chlorhydrat betrug 20—25 g. Dasselbe ist in Wasser leicht, weniger in starker Salzsäure löslich; die anfangs farblose wässrige Lösung färbt sich an der Luft in Folge von Oxydation schnell violet. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab, dass das Dichlorhydrat vorlag.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_2OCl_2$.

	Procente:	C 36.54,	H 5.07,	N 14.21.
Gef.	»	» 36.67,	» 5.20,	» 14.31.

Triacetylderivat.

Ein Molekül Dichlorhydrat und zwei Moleküle entwässertes gepulvertes Natriumacetat werden mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, dass beim Umschütteln ein dünner Brei entsteht. Dann wird bis zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit der 5-fachen Menge Wasser vermischt. Ein Theil des Acetylderivates scheidet sich sofort aus, und den Rest gewinnt man durch Neutralisiren der abgesaugten Mutterlauge mit Natriumcarbonat.

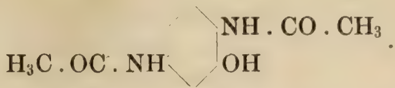
Farblose, glänzende Blättchen aus heissem Wasser vom Schmelzpunkt 234°; fast unlöslich in kaltem, gut löslich in heissem Wasser,

in Alkohol und Eisessig; langsam, unter Abspaltung eines Acetyls, löslich in kalter verdünnter Natronlauge. Wurde zur Analyse bei 110^0 getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_4$.

Procente: C 57.60, H 5.60, N 11.20.

Gef. » » 57.81, » 5.61, » 11.30.

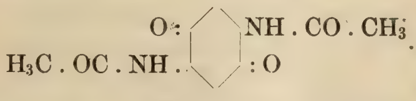
Diacetylderivat, 

Das Triacetylderivat wird mit kalter verdünnter Natronlauge bis zu erfolgter Auflösung digerirt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt das Diacetylderivat als schweres glitzerndes Krystallpulver, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Glänzende, farblose, sich leicht bräunende Nadeln vom Schmp. 265^0; fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und kalter verdünnter Lauge. Wurde zur Analyse bei 110^0 getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 57.80, » 5.85, » 13.70.

1.4-Diacetaminochinon, 

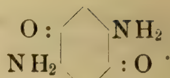
5 g Diacetylderivat werden mit wenig Essigsäure zum Brei angerührt und die concentrirte wässrige Lösung der $1^1/_2$-fachen theoretischen Menge Natriumbichromat unter Eiskühlung langsam hinzugefügt. Das Gemisch bleibt hierauf unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden im Eis stehen, worauf man mit Wasser fällt. Das als hellgelbes krystallinisches Pulver ausgeschiedene Chinon wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Centimeterlange strohgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, ziemlich leicht dagegen in siedendem Eisessig. Färbt sich gegen 300^0 dunkel und sublimirt zum Theil, ohne zu schmelzen. Löst sich in englischer Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Auf Zusatz von etwas Wasser tritt langsam Verseifung ein, indem die Lösung eine viel intensivere, gelblich blutrothe Farbe annimmt.

Wurde zur Analyse bei 120^0 getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

Procente: C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » » 53.95, » 4.50, » 12.50.

1.4-Diaminochinon, 

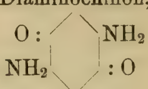
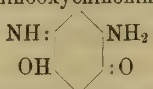
Das Diacetaminochinon wird in möglichst wenig englischer Schwefelsäure kalt gelöst, tropfenweise unter Kühlung mit Wasser versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag nur noch langsam löst und sodann vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit eine sich nicht weiter ändernde, gelblich blutrothe Farbe angenommen hat. Dann wird abgekühlt und durch Zusatz von viel Wasser von 0^0 das Chinon als violet-schimmerndes Krystallpulver abgeschieden. Der zunächst entstehende Niederschlag ist ein Sulfat, welches jedoch schon auf dem Saugfilter durch fortgesetztes Waschen mit Wasser vollkommen dissociirt. Violet schimmerndes, in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln kaum lösliches, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 120^0 getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_2O_2$.

Procente: C 52.17, H 4.34, N 20.28.

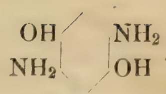
Gef. » » 52.30, » 4.46, » 20.55.

Der Körper besitzt im Aussehen sehr viel Aehnlichkeit mit dem von A. W. Hofmann[1]) durch Einwirkung von Anilin auf Chinon erhaltenen Dianilinochinon. Von seinem Isomeren, dem aus Resorcin erhaltenen Aminooxychinonimid[2]), unterscheidet er sich scharf durch die in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellten Reactionen. In viel kochendem Eisessig ist er etwas mit kirschrother Farbe löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in dunkelbraunen Schuppen, welche einen starken blauvioletten Metallglanz zeigen.

	Diaminochinon, 	Aminooxychinonimid, 
Farbe:	hellviolet	dunkelviolet
Zersetzungspunkt:	$325-330^0$	$310-315^0$
kalte verd. Natronlauge:	unlöslich	leicht löslich, Lösung bräunlichroth
englische H_2SO_4:	gelblich roth, wird beim Verdünnen mit Wasser hellviolet, beim Erhitzen zum Sieden fast momentan hellgelb.	intensiv rothviolet, wird beim Verdünnen mit Wasser fuchsinroth, welche Farbe auch beim Aufkochen sich nicht ändert.

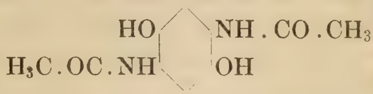
[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1863, 415.

[2]) Typke, diese Berichte 16, 555.

1.4-Diaminohydrochinon, 

Dessen Dichlorhydrat entsteht glatt durch Erwärmen des Chinons mit einem kleinen Ueberschuss von salzsaurem Zinnchlorür und krystallisirt bei geeigneter Concentration aus der farblosen Lösung in farblosen Nadeln, welche zur Reinigung nach dem Absaugen und Waschen mit wenig 20-procentiger Salzsäure nochmals in ganz wenig Wasser gelöst und mittels concentrirter Salzsäure abgeschieden wurden.

In kaltem Wasser löst sich das Salz anfangs farblos auf; die Lösung wird indessen an der Luft bald violett und setzt langsam Krystalle des Chinons ab. Die freie Base fällt auf Zusatz von Natriumcarbonat zu einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats als anfangs weisser, krystallinischer, sich jedoch in Berührung mit Luft sofort oxydirender Niederschlag aus. Bei Gegenwart von viel freier Salzsäure sind dagegen die Lösungen des Diaminohydrochinons ziemlich haltbar.

1.4-Diacetaminohydrochinon, ,

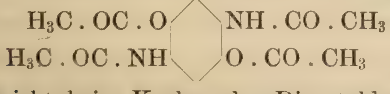
entsteht durch kurzes Kochen von fein gepulvertem Diacetaminochinon mit Alkohol, wenig Salzsäure und etwas mehr, als der theoretischen Menge Zinnchlorür, als weisses, krystallinisches, in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlösliches, in verdünnten Laugen leicht lösliches Pulver, welches zwischen 285—290° zu sublimiren beginnt, und bei circa 310° verkohlt. Wurde zur Stickstoffbestimmung bei 110—120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$.

Procente: N 12.50.

Gef. » » 12.59.

1.4-Tetracetyldiaminohydrochinon,

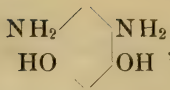


Bildet sich leicht beim Kochen des Diacetylderivates mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat, bis alles in Lösung gegangen ist. Als Zwischenproduct entsteht ein in Essigsäureanhydrid schwerlösliches Triacetylderivat. Man fällt nun mit Wasser, wobei der Körper langsam in langen, weissen, glänzenden, bei 190° scharf schmelzenden Nadeln auskrystallisirt. Wurde bei 120° getrocknet analysirt.

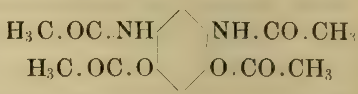
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_6$.

Procente: C 54.54, H 5.19, N 9.09.

Gef. » » 54.99, » 5.18, » 8.86.

Diaminoresorcin, , aus Dioxychinondioxim.

Nach den Angaben von Nietzki und F. Schmidt[1]) aus Dioxychinon mittels salzsaurem Hydroxylamin in guter Ausbeute erhaltenes, sogenanntes Dioxim wurde nach dem Verfahren der genannten Forscher[2]) mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Das sich in farblosen Nadeln ausscheidende Chlorhydrat wurde zur Reinigung nochmals aus concentrirter wässriger Lösung mit starker Salzsäure gefällt. Das Salz gleicht ausserordentlich dem Dichlorhydrat des 1.4-Diaminohydrochinons; dass es jedoch nichts Anderes als das Dichlorhydrat des symmetrischen Diaminoresorcins ist, geht aus seinen Umwandlungen mit Sicherheit hervor. Versetzt man seine farblose wässrige Lösung mit etwas Ammoniak und leitet Luft hindurch, so scheidet sich genau, wie beim Diaminohydrochinon, ein Oxydationsproduct in violetbraunen, glänzenden Blättchen aus, welches jedoch, wie ein genauer Vergleich der Eigenschaften bewies, kein Diaminochinon, sondern identisch mit dem von Typke erhaltenen Aminoxychinonimid ist. Es zeigt die in der weiter vorn mitgetheilten Tabelle angeführten, für das aus Dinitroresorcin erhaltene Product charakteristischen Reactionen.

Tetracetyl-diaminoresorcin, .

I. Aus Dioxychinondioxim erhaltenes salzsaures Diaminoresorcin wurde mit Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Als Zwischenproducte entstehen hierbei zunächst ein Di- und dann ein Tri-Acetylderivat, welches sich nur durch fortgesetztes Kochen mit einer genügenden Menge Essigsäureanhydrid in Tetracetylkörper umwandelt. Letzterer krystallisirt aus der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse langsam in farblosen, bei 180° scharf schmelzenden Nadeln.

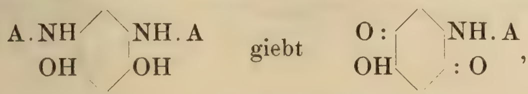
II. Aus Typke'schem Dinitroresorcin dargestelltes Diaminoresorcinchlorhydrat wurde in der vorstehend beschriebenen Art und Weise acetylirt. Das erhaltene Tetracetylderivat schmolz scharf bei 180° und war in jeder Beziehung mit dem soeben beschriebenen Körper identisch.

Nietzki und Schmidt[3]) geben für ihr aus dem Reductionsproduct des Dioxychinondioxims erhaltenes Tetracetylderivat den Schmp. 225° an. Diese Forscher haben offenbar das bei dieser Temperatur schmelzende Triacetylderivat in Händen gehabt, welches vor-

[1]) Diese Berichte 21, 2375. [2]) Diese Berichte 22, 1656.
[3]) Diese Berichte 22, 1657.

zugsweise entsteht, falls man nicht genügend lange und mit einem ausreichenden Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhitzt. Die für Tri- und Tetra-Acetylderivat verlangten analytischen Daten liegen so nahe bei einander, dass eine bestimmte Entscheidung dadurch kaum zu treffen ist, falls man nicht eine directe Bestimmung der Acetylgruppen ausführt.

Es ist nunmehr auch erklärt, warum Nietzki und Schmidt durch theilweises Verseifen ihres Acetylderivates und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid kein Diacetaminochinon erhalten haben. Ein solches kann sich in der That aus Diacetaminoresorcin nicht bilden, während hingegen die von den genannten Forschern beobachtete Entstehung von Acetaminooxychinon[1]) sich ungezwungen erklärt.



Genf, Universitätslaboratorium. 2. August 1897.

---

385. Curtis C. Howard: Ueber Derivate der *p*-Amidophenoxylessigsäure.

(Eingegangen am 9. August.)

Im März d. J. beschrieb ich die *p*-Amidophenoxylessigsäure und einige Abkömmlinge derselben[2]), nachdem kurz zuvor Hr. C. Kym[3]) eine den gleichen Gegenstand behandelnde Untersuchung veröffentlicht hatte. Da Hr. Kym mir die weitere Bearbeitung des Gebietes überlassen hat, so habe ich meine Untersuchung fortgesetzt, und gebe im Folgenden neuerdings die Resultate derselben wieder.

Ich beschrieb zuletzt das *p*-Phenoxylessigsäurehydrazin, zu dessen näherer Charakterisirung ich einige seiner Abkömmlinge dargestellt habe.

Benzyliden-*p*-Phenoxylessigsäurehydrazon.

Fein gepulvertes Hydrazin wurde in Alkohol suspendirt und etwas mehr, als die 1 Mol. entsprechende Menge frisch destillirten Benzaldehyds zugefügt. Beim Umrühren der Mischung trat vorübergehend Lösung ein, aus der bald grünlichgelbe Blättchen der Benzylidenverbindung auskrystallisirten. Sie wurden aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 158°.

---

[1]) l. c. [2]) Diese Berichte **30**, 545 ff.
[3]) Journ. für prakt. Chem. (neue Folge) **55**, 113 ff.

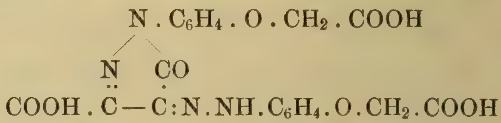
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 66.67, H 5.90.

Gef. » » 66.63, » 5.42.

Tartrazinartiger Farbstoff aus *p*-Phenoxylessigsäurehydrazin.

Die Darstellung geschah in der üblichen Weise mittels dioxyweinsauren Natriums. Der mit orangerother Farbe ausfallende Farbstoff wurde durch Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Säure in reiner, krystallinischer Form erhalten. Schmp. 242°. Er ist in Wasser äusserst schwer löslich und färbt Wolle in saurem Bade in kräftigen tartrazinähnlichen Tönen. Dem Farbstoff kommt, unter Zugrundelegung der Anschütz'schen Tartrazinformel, folgende Constitution zu:



Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche der um die Elemente eines Moleküls Wasser reicheren Formel $C_{20}H_{18}N_4O_{10}$ entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 50.61, H 3.79.

Gef. » » 50.94, » 3.90.

p-Phenoxylessigsäuremethylpyrazolon.

p-Phenoxylessigsäurehydrazin wurde mit etwas mehr, als der einem Molekül entsprechenden Menge Acetessigester, der in dem 10-fachen Gewicht Alkohol gelöst war, übergossen. Die Mischung wurde im offenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, sodass der Alkohol vollkommen verdunstete. Der feste trockne Rückstand wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol, unter Anwendung von Blutkohle, gereinigt und in Form sehr feiner, weisser Nadeln vom Schmp. 211° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_4$.

Procente: C 58.07, H 4.84.

Gef. » » 58.13, » 5.11.

Der in bekannter Weise dargestellte Methylester der Verbindung wurde in Form eines in Wasser äusserst leicht löslichen Oeles erhalten. Die geringe Menge zur Verfügung stehenden Materials gestattete die Reindarstellung der Verbindung nicht; ebenso wurde das dem Antipyrin entsprechende Methylirungsproduct nur in der Form eines leicht löslichen Oeles erhalten, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

o-m-Dinitro-*p*-Acetamidophenoxylessigsäure.

Durch Nitriren der *p*-Acetamidophenoxylessigsäure mit rauchender Salpetersäure unter starker Kühlung mit Eis wurde wider Erwarten nicht eine Mono-, sondern eine Dinitro-Verbindung erhalten. Die Constitution derselben ergiebt sich aus dem weiter unten beschriebenen Reductionsproduct der Verbindung. Diese Dinitroacetamidophenoxylessigsäure wurde aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in feinen, schwach gelblichen Kryställchen vom Schmp. 205° erhalten

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_8$.

	Procente:	C 40.14, H 3.01, N 14.04.
Gef.	»	» 40.29, » 3.13, » 13.74.

Die Verseifung der Verbindung mit stark verdünnter Salzsäure führte zu einer braunen, dicköligen Substanz, die nicht in krystallisirte Form gebracht werden konnte. Allem Anscheine nach findet hier nicht nur eine Abspaltung des Essigsäurerestes, sondern gleichzeitig eine tiefer greifende Zersetzung des Moleküls statt. Um daher die Stellung der beiden Nitrogruppen in der Verbindung festzustellen, wurde dieselbe direct mit Zinn und Salzsäure reducirt.

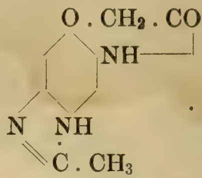
Anhydrid des *μ*-Methyl-*m*-Amido-*p*-Phenoxylessigsäure-imidazols.

Bei der Reduction der vorstehend beschriebenen Dinitroverbindung mit Zinn und Salzsäure wurde zuerst ein sehr schwer lösliches Zinnchloriddoppelsalz erhalten, das bei weiterer Einwirkung von Zinn wieder in Lösung ging. Das Zinn wurde dann mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat im Schwefelwasserstrom fast bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde, um ihn von einigen Unreinigkeiten zu befreien, mit kaltem Alkohol ausgezogen, dann gelöst und mit Salpetersäure versetzt, wodurch das schwer lösliche, krystallinische Nitrat des Reductionsproductes ausgefällt wurde. Um letzteres selbst zu gewinnen, wurde das salpetersaure Salz in Alkohol suspendirt, überschüssige Sodalösung zugefügt, die Mischung gelinde erwärmt, filtrirt und der Alkohol soweit abgedunstet bis eine abgekühlte Probe Krystalle ausschied. Beim Erkalten wurde die neue Base in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 243° erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_9N_3O_2$.

Analyse: Ber.	Procente:	C 59.11, H 4.43, N 20.69.
Gef.	»	» 58.93, » 4.68, » 20.73.

Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer, in Aether sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Sie bildet mit Säuren beständige Salze, deren charakteristischtes das salpetersaure ist. Dasselbe ist in Wasser äusserst schwer löslich (1 Gewichtstheil erfordert bei 15° 750 Theile Wasser). In Aetzalkalien ist die Base löslich, wodurch

sich ihre Natur als Anhydrid einer substituirten *o*-Amidophenoxylessigsäure deutlich zu erkennen giebt. Durch salpetrige Säure wird die Verbindung nicht verändert. Gerade durch dieses indifferente Verhalten gegen salpetrige Säure wird die durch das Analysenresultat schon festgestellte Constitution der Verbindung vollkommen bestätigt.



Bei jeder anderen in Betracht kommenden Formel müsste eine primäre Amidogruppe vorhanden sein, es müsste also durch salpetrige Säure eine Diazoverbindung gebildet werden. Man könnte wohl noch an benachbarte Stellung der 4 substituirenden Gruppen denken, indessen ist die angenommene symmetrische Vertheilung derselben im Molekül gewiss wahrscheinlicher.

o-Nitro-*p*-Amidophenoxylessigsäure.

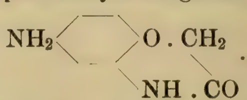
Durch Nitriren der *p*-Amidophenoxylessigsäure in viel concentrirter Schwefelsäure mit der für 1 Mol. berechneten Menge Kaliumnitrat bei Temperaturen unterhalb 5° wurde die *o*-Nitro-*p*-Amidophenoxylessigsäure erhalten. Sie wurde aus dem mit Eiswasser verdünnten Reactionsgemisch durch Ueberführung in das Baryumsalz und Zerlegung des letzteren mit der gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure gewonnen. Aus Wasser krystallisirt, bildet die Säure bräunlich gelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 196°.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_5$.

Procente:	C 45.28,	H 3.77,	N 13.21.
Gef.	»	» 45.20,	» 4.14,	» 13.16.

Die Bildungsweise der Substanz liess bereits ihre Constitution voraussehen; bewiesen wurde dieselbe auch hier durch die Natur des Reductionsproductes.

o-*p*-Diamidophenoxylessigsäureanhydrid,



Durch Reduction der vorigen Verbindung in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure erhalten, wurde zunächst in Form des krystallisirten, in Salzsäure schwer löslichen, salzsauren Salzes isolirt und aus der Lösung dieses Salzes mit essigsaurem Natrium ausgefällt.

Es wurde hierbei in Form weisser, feiner Prismen vom Schmp. 225° erhalten. Die Substanz erwies sich als diazotirbar und reagirt nicht mit *o*-Diketonen, woraus sich mit Sicherheit ihre eigene und die Constitution der Nitroverbindung, aus der sie erhalten ist, ergiebt.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_2$.

Procente: C 58.54, H 4.88.

Gef. » » 58.28, » 4.86.

Die Verbindung bildet mit Säuren beständige Salze, löst sich aber auch in ätzenden Alkalien und bildet dann Lösungen, die sich an der Luft sehr bald dunkel färben.

Von weiteren Derivaten der *p*-Amidophenoxylessigsäure seien noch angeführt:

p-Amidophenoxylessigsäureäthylester,

nach der von E. Fischer angegebenen Esterificirungsmethode aus der *p*-Amidophenoxylessigsäure dargestellt. Der Ester ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol äusserst leicht, viel schwerer in Petroläther löslich und lässt sich aus letzterem Lösungsmittel in langen, farblosen Prismen krystallisirt erhalten. Schmp. 58°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3$.

Procente: C 61.54, H 6.67.

Gef. » » 61.83, » 6.90.

p-Acetamidophenoxylessigsäure-*p*-Phenetitid,

$$CH_3 . CO . NH . C_6H_4 . O . CH_2 . CO . NH . C_6H_4 . O . C_2H_5.$$

Molekulare Mengen von *p*-Acetamidophenoxylessigsäure und *p*-Phenetidin wurde in Alkohol gelöst, der Alkohol verdunstet und der Rückstand einige Stunden auf 160° erhitzt. Durch Krystallisiren aus mässig verdünnter Essigsäure unter Anwendung von Blutkohle wurden weisse, mikroskopische Krystalle vom Schmp. 198° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_4$.

Procente: C 65.85, H 6.10.

Gef. » » 65.44, » 6.26.

Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, aus diesem Grunde wurde auf ihre pharmacologische Untersuchung, die ursprünglich beabsichtigt war, verzichtet.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

386. A. Wróblewski: Ueber die lösliche Stärke.

(Eingegangen am 9. August.)

Man bezeichnet mit dem Namen »lösliche Stärke« und »Amylodextrin« mitunter ganz verschiedene, mitunter aber dieselben Substanzen, wie wir aus der einschlägigen Litteratur leicht ersehen können[1]). Wir werden, um allen Missverständnissen vorzubeugen, mit dem Namen »lösliche Stärke« das erste Umwandlungsproduct der genuinen Stärke bezeichnen. Amylodextrin ist ein Umwandlungsproduct der löslichen Stärke und demnach von derselben verschieden. Lösliche Stärke wird mit Jod rein blau gefärbt und reducirt Fehling'sche Lösung nicht, Amylodextrin wird von Jod rothbraun gefärbt und reducirt schwach Fehling'sche Lösung.

Darstellung. Ich habe verschiedene übliche Darstellungsmethoden der löslichen Stärke ausprobirt und bin zum Schlusse gekommen, dass das folgende Verfahren empfehlenswerth ist.

Man verreibt 100 g bester Reisstärke mit kleinen Quantitäten 1-proc. Kalilauge und lässt 2—4 Stunden stehen. Die gleichmässig gequollene Masse wird mit kleinen Portionen von 1 proc. Kalilauge unter gutem Mischen versetzt, bis das Ganze ein Volum von 600 bis 800 ccm einnimmt. Die erhaltene gallertartige Masse wird in einem Kolben so lange auf dem Wasserbade unter beständigem Umschütteln erhitzt, bis sie ganz dünnflüssig geworden ist, dann auf der freien Flamme 20—30 Minuten gekocht, filtrirt, mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction neutralisirt und mit gleichem Volum 95 proc. Alkohol ausgefällt, wieder gelöst, wieder gefällt, in kleiner Menge Wasser gelöst, in dünnem Strahle unter sehr starkem Umrühren in eine grosse Menge von absolutem Alkohol gegossen, mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Man erhält ein schneeweisses Präparat, welches nur sehr wenig Asche enthält, mit Jod eine rein blaue Reaction giebt, Fehling'sche Lösung nicht reducirt und im Wasser in einer Menge von beinahe 4 pCt. löslich ist.

Spaltung der Stärke unter der Wirkung von Alkalien. Bei Ausführung des oben angegebenen Verfahrens zur Darstellung der löslichen Stärke wird die in der Flüssigkeit befindliche Kalilauge mit Essigsäure neutralisirt. Dies ist aber nicht nothwendig, weil wir auch durch das wiederholte Fällen und Auskochen mit Alkohol Kalilauge entfernen können, sie ist nicht chemisch mit löslicher Stärke gebunden. Wir nehmen Essigsäure nur deshalb, weil Kaliumacetat

[1]) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. I, 1082. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, Bd. I u. II.

weniger adsorbirt wird und sich leichter auswaschen lässt, als die Kalilauge.

Es waren Pfeiffer und Tollens[1]), welche Alkaliverbindungen der Stärke dargestellt haben. Sie geben an, dass diese Verbindungen äusserst leicht spaltbar sind. In siedendem Wasser zerfallen sie sofort und total, und schon das kalte Wasser vermag sie theilweise zu spalten.

Ich habe aus 10 g Stärke eine kleine Menge löslicher Stärke auf folgende Weise dargestellt: 10 g Stärke wurden mit 100 ccm Wasser zerrieben, dazu 2 Tropfen 10-procentige Kalilauge zugesetzt und während 30 Minuten gekocht, dann wiederholt mit Alkohol ausgefällt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Dieses Präparat enthielt nur 0.92 pCt. Asche und besass alle Eigenschaften der löslichen Stärke. Es kann hier keine Rede von einer Alkaliverbindung der Stärke sein.

Wir sehen aus dem Obigen, dass es gelungen ist, Stärke durch die Wirkung von Alkali in löslichen Zustand zu bringen, vielmehr zu spalten. Lösliche Stärke ist nichts anderes als ein Product der Hydrolyse der Stärke, das erste Dextrin. Sie kann aus Stärke durch die Wirkung von Diastase, von Säuren, auch von Wasser (bei höheren Temperaturen) erhalten werden. Derselbe Zerfall, dieselbe Inversion des Stärkemoleküls wird durch die Wirkung von Alkalien zu Stande gebracht, nur mit dem Unterschiede, dass die spaltende Wirkung der Säuren viel weiter geht; bei den Alkalien hört dagegen die Spaltung auf der ersten Stufe auf. Kalilauge kann jedoch, obgleich nur sehr langsam, auch die weitere Spaltung hervorrufen, wie folgender Versuch zeigt.

10 g bester Reisstärke wurden mit 100 ccm Wasser zerrieben, 10 Tropfen 10-proc. Kalilauge zugesetzt und unter Ersetzen des verdampfenden Wassers $4^1/_2$ Stunden gekocht. Die erhaltene Lösung reducirte schwach, aber deutlich Fehling'sches Reagens, was beweist, dass sich weitere Spaltungsproducte der Stärke gebildet hatten.

So viel es mir bekannt ist, ist dies die erste Beobachtung einer katalytisch spaltenden Wirkung von verdünnten Alkalien auf Stärke[2]). In dem von Bülow[3]) angegebenen Verfahren zur Darstellung der löslichen Stärke wurde starke, concentrirte Kalilauge angewendet, sodass man die Benutzung der Silberschalen nicht vermeiden konnte. Eine eingreifende chemische Wirkung der concentrirten Kalilauge ist sehr wahrscheinlich, und diese Darstellungsmethode

---

[1]) Ann. d. Chem. **210**, 285.

[2]) Auch auf Inulin und Saccharose wirkt verdünnte Kalilauge spaltend, wie es aus meinen Versuchen zu folgen scheint.

[3]) Pflüg. Arch. **62**, 131.

wurde von solchem Standpunkte aus aufgefasst. Wir haben in unserem Falle es offenbar mit der katalytisch-spaltenden Wirkung von sehr verdünnter Kalilauge zu thun.

Es ist wahrscheinlich, dass auch die Ueberführung des Glykogens in Lösung, bei welcher man zerkleinerte Leber mit Kalilauge erwärmt, auf einer Spaltung beruht. Das Experiment wird diese Frage entscheiden.

Wir wissen, dass die hydrolytische Wirkung, welche das Wasser besonders bei den höheren Temperaturen ausübt, von der Anwesenheit im Wasser der freien Wasserstoff-Ionen und Hydroxyl-Ionen abhängig ist. Die ausgezeichnete hydrolytische Wirkung der verdünnten Säuren hängt von der Anwesenheit grosser Mengen freier Wasserstoff-Ionen, diejenige der verdünnten Alkalien von freien Hydroxyl-Ionen ab.

Hydrolytische Processe, welche unter der Wirkung von Fermenten verlaufen, kann man in zwei Hauptgruppen theilen. Zur ersten Gruppe gehören diejenigen, welche durch Zusatz von freien Wasserstoff-Ionen, zur zweiten dagegen diejenigen, welche durch Zusatz von freien Hydroxyl-Ionen beschleunigt werden. Die ersten sind die häufigsten; als Beispiel kann die Pepsinwirkung dienen. Als Beispiel der fermentativen Processe letzterer Art dient die Wirkung von Trypsin. Pepsin und Trypsin spalten die Eiweissstoffe; in einem Falle geht aber die Spaltung viel weiter, als in dem anderen. Aehnliches Verhalten haben wir in dem vorliegenden Falle. Stärke wird durch Diastase und verdünnte Säuren viel weiter gespalten, als durch die verdünnten Alkalien.

Es wäre interessant, wenn sich in den Pflanzen Fermente[1]) fänden, welche die Spaltung der Stärke in alkalischer Lösung nur bis zur löslichen Stärke zu bringen vermöchten. Man würde dann auch diesen Process zur zweiten Gruppe der hydrolytisch-fermentativen Spaltungen zu rechnen haben[2]).

Zürich, Laboratorium von Prof. Dr. Ernst Schulze.

---

[1]) Das Wort »Ferment« gebrauchen wir in derselben Bedeutung wie das Wort »Enzym«, weil eigentlich nur Enzyme directe Fermente sind, dagegen sind die organisirten Zellen nur die Erzeuger der chemischen Fermente.

[2]) J. Dufour (Bot. Jahresber. 1886, S. 28) hat in mehreren Pflanzen eine lösliche Verbindung gefunden, die mit Jod blau gefärbt wird und die er für lösliche Stärke erklärt.

387. Ernst Täuber und Franz Walder: Ueber Bismarckbraun.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August.)

Das Bismarckbraun, auch Vesuvin oder Phenylenbraun genannt, gehört zu den ältesten der künstlichen organischen Farbstoffe und erfreut sich fortdauernd einer ausgedehnten praktischen Anwendung. Dass trotzdem die Angaben über seine chemische Zusammensetzung noch immer unbestimmt lauten, muss auf den ersten Blick befremden. Wer indessen Gelegenheit hatte, sich näher mit dem Farbstoff zu beschäftigen, wird bald herausgefunden haben, dass die Constitution des Bismarckbrauns sich nicht mit einem einzigen Worte ausdrücken lässt, dass vielmehr wohl alle im Handel vorkommenden oder auch im Laboratorium dargestellten Vesuvine chemisch uneinheitlich sind.

Schon Caro und Griess[1]) erkannten diese Thatsache; sie betrachteten das Bismarckbraun als ein Gemenge der salzsauren Salze dreier Basen, deren eine, in grösster Menge darin vorkommende, sie in reinem Zustande isolirten und als Triamidoazobenzol ansahen. Deshalb findet man auch in vielen Lehrbüchern die Angabe, Bismarckbraun sei salzsaures Triamidoazobenzol.

Erst in neuerer Zeit sind Zweifel an der Richtigkeit dieser Angabe laut geworden[2]), weil die bei der technischen Darstellung des Farbstoffs angewendete Menge Natriumnitrit dafür sprechen soll, dass das Farbstoffmolekül sich aus den Resten von 3 Molekülen *m*-Phenylendiamin, die durch 2 Azogruppen mit einander verbunden sind, zusammensetze. Auch die Bromaufnahmefähigkeit des Farbstoffs[3]) stimmt mit dieser Anschauung besser überein, als mit der älteren. Man glaubte daher den Hauptbestandtheil des Bismarckbrauns als Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin ansprechen zu sollen, und es musste demnach zweifelhaft erscheinen, ob die von Caro und Griess in reinem Zustande aus dem Farbstoff isolirte Base wirklich Triamidoazobenzol war.

Wir haben daher schon vor längerer Zeit eine Untersuchung über die chemische Zusammensetzung des Vesuvins und über den Bildungsmechanismus desselben begonnen. Da wir die Arbeit bereits einmal für längere Zeit unterbrechen mussten und auch jetzt wieder für einige Zeit an der Fortsetzung derselben verhindert sind, so erlauben wir uns die bisherigen, noch unvollständigen Resultate schon jetzt mitzutheilen.

---

1) Z. 1867, 278.

2) G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl. II. 193.

3) W. Vaubel, Chem.-Zeit. 18, 1501.

Wir haben in erster Linie die Mengen von Salzsäure und Natriumnitrit festgestellt, die zur vollständigen Umwandlung von *m*-Phenylendiamin in Farbstoff erforderlich sind. Dabei ergab sich Folgendes: Lässt man salpetrigsaures Natrium auf eine Lösung von zweifach salzsaurem *m*-Phenylendiamin einwirken, so findet die Farbstoffbildung stets unter reichlicher Stickstoffentwickelung statt. Diese Stickstoffentwickelung rührt nicht etwa von überschüssig zugesetztem Natriumnitrit her, sondern sie tritt schon dann auf, wenn noch beträchtliche Mengen unveränderten *m*-Phenylendiamins in der Reactionsmischung vorhanden sind; ja sie scheint der Menge des zugefügten Natriumnitrits direct proportional zu sein; 0.400 g salzsaures *m*-Phenylendiamin lieferten bei vollständiger Umwandlung in Farbstoff, wozu 0.128 g Natriumnitrit nöthig waren, 31.1 ccm Stickstoff; dieselbe Menge salzsauren *m*-Phenylendiamins ergab nach Zusatz von 0.064 g Natriumnitrit 15.3 ccm Stickstoff. Die hier, bei vollständiger Umwandlung des *m*-Phenylendiamins in Farbstoff, entwickelte Menge Stickstoff entspricht 58.2 pCt. oder richtiger, da der frei werdende Stickstoff ja zur Hälfte vom Natriumnitrit geliefert wird, 29.1 pCt. des in dem Phenylendiamin enthaltenen Gesammtstickstoffs. Die verbrauchte Menge Natriumnitrit steht zu der Menge des verarbeiteten salzsauren *m*-Phenylendiamins, wie durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wurde, in dem Verhältniss von 5 zu 6 Molekülen.

Sowohl dieses Mengenverhältniss, wie auch die Quantität des entwickelten Stickstoffs deuten darauf hin, dass hier verschiedene Reactionen neben einander verlaufen. Die Untersuchung des Farbstoffs bestätigte dies.

Verwendet man statt des zweifach salzsauren *m*-Phenylendiamins das einfach salzsaure Salz, so tritt keine Gasentwickelung auf, aber es gelingt auch nicht eine vollständige Umwandlung des *m*-Diamins in Farbstoff herbeizuführen; man hat zuletzt unverändertes Phenylendiamin neben unverändertem Natriumnitrit. Diese Beobachtung zeigte wenigstens, dass eine glatte Bildung von Triamidoazobenzol, wie sie unter den befolgten Bedingungen am ehesten zu erwarten war, auch hier nicht stattfindet.

Wir haben nun die Bedingungen aufgesucht, unter denen eine vollständige Umwandlung des Phenylendiamins in Farbstoff ohne Gasentwickelung gelingt, weil unter diesen Bedingungen die Entstehung eines einheitlichen Farbstoffs am wahrscheinlichsten war. Diese vollständige Umwandlung ohne Stickstoffentwickelung findet statt, wenn man auf 3 Mol. *m*-Phenylendiamin 4 Mol. Salzsäure verwendet; die verbrauchte Menge Natriumnitrit entspricht dann ziemlich genau 2 Mol. Diese Mengen stimmen zufällig mit denjenigen überein, welche zur glatten Bildung von Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin erforderlich wären, aber der entstehende Farbstoff ist wiederum nichts weniger

als einheitlich, und es dürfte überhaupt nicht gelingen, ein annähernd einheitliches Product aus *m*-Phenylendiamin, Salzsäure und Natriumnitrit direct zu erhalten.

Um nun das bei der Untersuchung des Vesuvins hauptsächlich in Betracht kommende Triamidoazobenzol kennen zu lernen, stellten wir dasselbe durch rationelle Synthese her, indem wir Monoacetyl-*m*-Phenylendiamin diazotirten, die Diazoverbindung mit *m*-Phenylendiamin combinirten und den dabei erhaltenen acetylirten Farbstoff mit verdünnter Salzsäure verseiften.

Die Untersuchung verschiedener Vesuvine führten wir in der Weise aus, dass wir die kalt mit Ammoniak gefällte Farbbase im Vacuum trockneten und dann mit Benzol sehr andauernd extrahirten.

Wir haben uns zunächst auf die Untersuchung des benzollöslichen Theiles beschränkt, während wir den recht beträchtlicheu benzolunlöslichen Rückstand vorläufig unberücksichtigt liessen. In den drei bisher untersuchten Farbstoffen wurde ein krystallisirtes Product aufgefunden, dessen Zusammensetzung derjenigen des Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamins entspricht. Für ein so zusammengesetztes Product aber kommen, unter Berücksichtigung der Bildungsweise, mehrere Formeln in Betracht nämlich:

$$\text{I.}\quad C_6H_4<^{N_2\,.\,C_6H_3\,.\,(NH_2)_2}_{N_2\,.\,C_6H_3\,.\,(NH_2)_2} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_4<^{NH_2}_{N_2} \\ C_6H_4<^{N_2}_{NH_2} \end{matrix}\!\!>C_6H_2\,.\,(NH_2)_2$$

$$\text{III.}\quad C_6H_4<^{NH_2}_{N_2}\,.\,C_6H_3<^{NH_2}_{N_2\,.\,C_6H_3(NH_2)_2}.$$

Die Entscheidung zwischen diesen Formeln steht noch aus. Triamidoazobenzol wurde nur in demjenigen Farbstoffe beobachtet, welchen wir unter Anwendung von 3 Mol. *m*-Phenylendiamin, 4 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Natriumnitrit bereitet hatten, während wir in dem aus zweifach salzsaurem *m*-Phenylendiamin dargestellten Vesuvin, sowie in einer guten Handelsmarke des Bismarckbrauns die Anwesenheit von Triamidoazobenzol nicht mit Sicherheit constatiren konnten. Dennoch ist nach den Eigenschaften des Triamidoazobenzols einerseits und des Disazofarbstoffs andrerseits kaum daran zu zweifeln, dass die von Caro und Griess in reinem Zustande isolirte Farbstoffbase wirklich Triamidoazobenzol war.

Wir lassen nun die Beschreibung der von uns in reinem Zustande dargestellten Verbindungen folgen.

Triamidoazobenzol.

Zur Darstellung reinen Triamidoazobenzols wurde zunächst dessen Monacetylderivat bereitet, indem reines Monacetyl-*m*-Phenylendiamin diazotirt und die Diazoverbindung mit *m*-Phenylendiamin com-

binirt wurde. Die Kupplung vollzieht sich am glattesten, wenn man das letztere in Form von Base anwendet. Der Farbstoff wurde ausgesalzen und die daraus dargestellte Rohbase aus Benzol oder aus einem Gemenge von wenig Phenol mit viel Benzol krystallisirt. Sie bildet ziegelrothe, glänzende Blättchen, vom Schmp. 165°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_5O$.
Procente: C 62.45, H 5.58.
Gef. » » 62.75, » 5.83.

Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol, leichter in den siedenden Solventien, in Alkohol und in Phenol.

Die Verseifung führt man am besten mit sehr verdünnter Salzsäure aus. So erwärmten wir die Acetylverbindung 20 Stunden lang mit 2-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade, salzten dann den Farbstoff aus, lösten ihn wieder und fällten die Base mit Ammoniak. Sie fiel harzig aus, nahm aber bald eine krystallinische Beschaffenheit an. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol wurde das Triamidoazobenzol in grossen rothen Krystallen erhalten. Dieselben enthalten $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol, das sie schon beim Liegen an der Luft verlieren.

Der Schmelzpunkt sowohl der benzolhaltigen, wie der benzolfreien Substanz liegt bei 143—145°, die benzolhaltige Substanz aber zeigt vorher bereits eine Farbenänderung und geringe Sinterung.

Die Krystallbenzolbestimmung wurde sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei 95° ausgeführt.

Analyse: Ber. für: $(C_{12}H_{13}N_5)_2 + C_6H_6$.
Procente: C_6H_6 14.66.
Gef. » » 15.2, 15.4.

Analyse der bei 95° getrockneten Substanz: Ber für $C_{12}H_{13}N_5$.
Procente: C 63.43, H 5.73.
Gef. » » 63.85, » 6.10.

Analyse der benzolhaltigen Substanz: Ber. für $(C_{12}H_{13}N_5)_2 + C_6H_6$.
Procente: N 26.31.
Gef. » » 26.29.

Das Triamidoazobenzol lässt sich auch aus heissem Wasser krystallisiren; man erhält es dann in Nadeln, die gleichfalls bei circa 144° schmelzen (Caro u. Griess geben den Schmelzpunkt der von ihnen untersuchten Base zu 137° an). Es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, ziemlich löslich in heissem Benzol und heissem Wasser, unlöslich in Petroleumäther.

Hr. Dr. A. Fock hatte die Güte, die Verbindung krystallographisch zu untersuchen, und theilt uns darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monoklin.

$a:b:c = 1.1804:1:1.7966$

$\beta = 84^0\,52'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\ \infty P \infty$, $m = \{110\}\ \infty P$, $c = \{001\}\ OP$ und $q = \{011\}\ P\infty$.

Die glänzenden Krystalle sind dick tafelförmig nach dem Pinakoïd a $\{100\}$ und bis zu $2^1/_2$ mm lang bezw. breit und 1 mm dick. Von den Randformen herrschen $m = \{110\}$ und $c = \{001\}$ vor, während $q = \{011\}$ nur untergeordnet auftritt oder ganz fehlt. Die Flächen $\{001\}$ sind aber so unvollkommen ausgebildet, dass sie an keinem Individuum gemessen werden konnten, und dieser Umstand ist wohl auf das lose, inhomogene Gefüge der Krystalle zurückzuführen. Die übrigen Flächen spiegelten zwar gut, gaben aber stets mehrfache Bilder, und dementsprechend können die Messungsresultate möglicherweise mit einem grösseren Fehler behaftet sein.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(\bar{1}10)$	$= 80^0\,46'$	—
$a:q = (100):(011)$	$= 87^0\,30'$	—
$m:q = (110):(011)$	$= 46^0\ \ 7'$	—
$m:q = (110):(011)$	$= 51^0\,30'$	$50^0\,27$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Disazofarbstoff aus Bismarckbraun.

Vesuvinbase aus technischem Farbstoff wurde im Soxhlet'schen Extractionsapparate bis zur Erschöpfung mit Benzol extrahirt. Der Inhalt der Hülse wurde, da er namentlich im Anfang harzig zusammenballte, täglich an der Luft getrocknet und von Neuem zerkleinert. Die Extraction währte mehrere Wochen. Wenn die Benzollösung so concentrirt war, dass sie beim mehrstündigen Stehen in der Kälte Kryställchen absetzte, so wurde sie verarbeitet und neues Benzol für die Extraction verwendet.

Es wurden so aus 15 g Vesuvinbase schliesslich 10 g des gereinigten, krystallinischen Productes erhalten. Durch Umkrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkt verringerte sich seine Menge allerdings noch sehr beträchtlich. Die reine Substanz schmolz bei 118^0 unter Gasentwickelung; nachdem sie aber nur einmal aus einem Gemenge von Phenol und Benzol umkrystallisirt war, besass sie den constanten Schmelzpunkt 136^0. Wir schlossen aus dieser Beobachtung, dass die bei 136^0 schmelzende Base Krystallphenol enthalte und erlangten

darüber Gewissheit, als wir die Verbindung in verdünnter Säure lösten, die Lösung zur Entfernung etwa vorhandenen Phenols öfter mit Aether extrahirten, dann mit Ammoniak übersättigten und die ausgefallene Base nach dem Trocknen aus Benzol krystallisirten. Wir erhielten dabei wieder die bei 118° schmelzende Substanz. Letztere erwies sich als benzolhaltig. Eine Bestimmung des Benzolgehaltes durch Erwärmen der Substanz auf 95° bis zur Gewichtsconstanz ergab Zahlen, welche die Formel $(C_{18}H_{18}N_8)_3 + (C_6H_6)_2$ wahrscheinlich machten. Wir würden indessen diesem Resultat keine Bedeutung beilegen, da die Substanz in der Wärme eine geringe Zersetzung zu erleiden scheint (sie färbt sich stark dunkel und sintert ein wenig zusammen), wenn nicht die vollständigen Analysen von Substanzproben verschiedener Darstellung Zahlen ergeben hätten, die sowohl untereinander, wie auch mit den berechneten scharf übereinstimmen.

Analysen: Ber. für $(C_{18}H_{18}N_8)_3 + (C_6H_6)_2$.

	Procente:	C 66.33,	H 5.53,	N 28.14.
die im Vacuum getrocknete Substanz ergab	»	» 66.32,	» 5.75,	» 27.94.
die an der Luft getrocknete Substanz ergab	»	» 66.26,	» 5.77.	

Die aus Phenol krystallisirte Substanz vom Schmp. 136° ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6O$ stimmen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6O$.

	Procente:	C 65.45,	H 5.45	N 25.45.
Gef.	»	» 65.99,	» 5.63,	» 25.31, 25.26.

Diese Analysenergebnisse lassen, in Verbindung mit der Entstehungsweise der Substanz aus *m*-Phenylendiamin und salpetriger Säure, wohl kaum eine andere Deutung zu, als dass hier ein Disazofarbstoff vorliegt, welcher die Reste von 3 Molekülen *m*-Phenylendiamin enthält.

Die Farbstoffbase ist in Wasser fast unlöslich und lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren. Hieraus namentlich scheint uns ihre Verschiedenheit von der von Caro und Griess untersuchten Substanz, die eben höchstwahrscheinlich Triamidoazobenzol war, hervorzugehen. Aus Benzol krystallisirt bildet sie gelbbraune Blättchen, aus Phenol undeutliche, rothbraune Kryställchen. In Petroläther ist die Verbindung unlöslich.

Die gleiche Farbstoffbase gewannen wir aus einem Farbstoff, den wir aus zweifach salzsaurem *m*-Phenylendiamin im Laboratorium dargestellt hatten. Wir haben hier, wie im ersten Falle, kein Triamidoazobenzol in dem Benzolextract aufgefunden; dagegen fanden wir nicht unbeträchtliche Quantitäten von Triamidoazobenzol in einem Farbstoff, den wir aus 3 Mol. *m*-Phenylendiamin, 4 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Natriumnitrit bereitet hatten, wiewohl hier das Triamidoazobenzol am wenigsten zu erwarten war. Die Trennung des Triamido-

azobenzols von dem Disazofarbstoff geschah hier mechanisch durch Auslesen der grossen, dunkelrothen Krystalle des ersteren.

Wir beabsichtigen noch verschiedene andre Vesuvine des Handels, wie auch eigener Darstellung bezüglich ihrer Zusammensetzung zu untersuchen, ferner sind wir bemüht, die Constitution des Disazofarbstoffs genauer festzustellen, was wohl am ehesten durch eine rationelle Synthese erreicht werden dürfte, und in letzter Linie werden wir versuchen, auch einen Einblick in den unlöslichen Bestandtheil der Vesuvinrohbase zu gewinnen.

---

388. Amé Pictet und P. Genequand: Ueber die Jodmethylate des Nicotins.

(Eingegangen am 13. August.)

Seit den Arbeiten von v. Planta und Kékulé[1]) und von Stahlschmidt[2]), die 1853 und 1854 Jodäthyl und Jodmethyl auf Nicotin einwirken liessen, sind die quaternären Verbindungen dieser Base Gegenstand keiner Untersuchung gewesen. Beim Zusammenbringen des Nicotins mit einem Ueberschuss der betreffenden Alkyljodide hatten die genannten Forscher Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$ resp. $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5J)_2$ erhalten, die sie nur sehr kurz beschreiben, von denen sie aber angeben, dass sie mit Kalilauge keine flüchtige Base abspalten, während sie von Silberoxyd unter Bildung eines stark alkalischen, in Wasser sehr leicht löslichen Körpers zersetzt werden.

Aus diesen Versuchen schien hervorzugehen, dass das Nicotin eine bitertiäre Base sei, doch war der Beweis dafür nicht absolut einwandfrei; denn, wären im Nicotin das eine Stickstoffatom tertiär und das andere secundär gebunden, so müsste durch Anlagerung von 2 Mol. Jodmethyl eine Verbindung entstehen, nämlich das Jodhydrat des Methylnicotinjodmethylats, $C_{10}H_{13}(N.CH_3J)(NCH_3.HJ)$, welche ebenfalls nicht im Stande wäre, durch Alkalien eine flüchtige Base zu liefern, und erst durch Silberoxyd in ein Ammoniumhydroxyd übergeführt werden könnte.

In der That ist bekanntlich in jüngerer Zeit die Existenz einer Imidgruppe im Nicotinmolekül von Etard[3]) behauptet worden, da derselbe durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Benzoylchlorid auf das Alkaloïd ein Acetyl- und ein Benzoyl-Derivat erhalten konnte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 2. [2]) ebenda 90, 222.

[3]) Compt. rend. 117, 170, 278.

Pinner[1]) dagegen hält die Auffassung des Nicotins als bitertiäre Base aufrecht und erklärt die Bildung der Etard'schen Verbindungen durch die Annahme, dass bei den betreffenden Reactionen das Nicotin, unter Oeffnung einer geschlossenen Kette und Wanderung eines Wasserstoffatomes, sich zuerst in eine isomere, secundär-tertiäre Base, das Metanicotin, umwandelt, welche dann acetylirt oder benzoylirt wird.

Obgleich die Pinner'sche Auffassung, die von einer Reihe weiterer Thatsachen unterstützt worden ist, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, schien es uns doch nicht überflüssig, das Studium der Additionsproducte des Nicotins mit den Halogenalkylen wieder aufzunehmen, um auch auf diesem Wege zu einer Entscheidung der vorliegenden Frage zu gelangen.

Nicotindijodmethylat, $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$.

Diese von Stahlschmidt bereits dargestellte, aber nur sehr kurz beschriebene Verbindung wurde durch Zusatz von überschüssigem Jodmethyl zu einer verdünnten methylalkoholischen Lösung von Nicotin gewonnen. Das Gemisch erwärmt sich stark und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung compacter, hellgelber Prismen, die man aus heissem Methylalkohol umkrystallisiren kann. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 216°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$.

Procente: J 56.85.

Gef. » » 56.98.

Der Körper ist in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. In Chloroform löst er sich leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht. Von Natriumcarbonat wird er auch beim Kochen nicht verändert.

Nicotinmonojodmethylat, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3J$.

Vermischt man, in verdünnter methylalkoholischer Lösung, äquimolekulare Mengen von Nicotin und Methyljodid, so erfolgt die Addition in der Kälte rasch, doch nicht so heftig wie im vorigen Falle. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich gelb, behält aber eine alkalische Reaction. Nach einigen Stunden wurde die Lösung zur Trockne eingedampft. Den Rückstand, eine hellgelbe, syrupöse Masse, vermochten wir auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich; Zusatz von Aether scheidet sie aus den beiden letztgenannten Lösungen ölförmig ab. Zur Analyse wurde sie im Luftbade bei 110° bis zum constanten Gewichte getrocknet.

[1]) Diese Berichte 27, 1053, 2861.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3J$.

Procente: J 41.68.

Gef. » » 41.45.

Diese Verbindung wird von kohlensauren Alkalien nicht zerlegt. Durch Behandlung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Lösung des entsprechenden Methylhydroxydes. Letzteres konnte nicht isolirt werden, da seine Lösung sich beim Erwärmen und auch beim Stehen im Exsiccator zersetzt.

Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Methylhydroxydes entstand das Chlormethylatchlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3Cl . HCl$, welches beim Eindampfen als eine farblose, unkrystallisirbare, zerfliessliche Masse hinterblieb. Dieses Salz giebt mit Platinchlorid einen orangerothen Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in kleinen, wasserfreien, bei 266° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3Cl . HCl . PtCl_4$.

Procente: Pt 33.24.

Gef. » » 33.38.

Das Monojodmethylat verbindet sich schon in der Kälte mit Jodmethyl; das Product ist identisch mit dem oben erwähnten Dijodmethylat.

Nicotinisomonojodmethylat, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3J$.

Da das Nicotin eine zweisäurige Base ist, war zu erwarten, dass es mit einem Molekül Jodmethyl zwei isomere Verbindungen zu liefern im Stande wäre, je nachdem die Addition am einen oder am anderen Stickstoffatom erfolgen würde. Um zum Isomonojodmethylat zu gelangen, haben wir denselben Weg eingeschlagen, der Skraup und Konek von Norwall[1]) zu den Isojodalkylaten des Cinchonins und des Chinins führte. Wir bereiteten zuerst das Monojodhydrat des Nicotins; in diesem Salze muss offenbar das Jodwasserstoffmolekül an demselben Stickstoffatom gebunden sein, welches auch bei der Bildung des Monojodmethylats in Reaction tritt und den stärker basischen Character besitzt. Durch Behandlung dieses Salzes mit Jodmethyl wurde darauf ein Additionsproduct, $C_{10}H_{14}N_2 . HJ . CH_3J$, erhalten, in welchem folglich angenommen werden muss, dass das Molekül Methyljodid das zweite Stickstoffatom sättigt. Dieser Körper lieferte uns endlich, durch Zerlegung mittels Natriumcarbonat, das gesuchte Isomonojodmethylat.

Monojodhydrat des Nicotins, $C_{10}H_{14}N_2 . HJ$.

Um dieses Salz zu gewinnen, versuchten wir zuerst das Nicotin mit der berechneten Menge einer titrirten Jodwasserstoffsäurelösung

[1]) Diese Berichte 26, 1968.

zu versetzen und das Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne einzudampfen. Es hinterblieb ein fester, hellgelber Rückstand, welcher sich, durch Krystallisation aus Alkohol, in lange, fast farblose, an der Luft nicht zerfliessliche Nadeln vom Schmp. 195^0 verwandelte. Die Jodbestimmung lehrte aber, dass dieses Salz nicht das erwartete Monojodhydrat, sondern das Dijodhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 . 2HJ$, war:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 . 2HJ$.

Procente: J 60.67.

Gef. » » 60.33.

Es ist also anzunehmen, dass das zuerst gebildete Monojodhydrat sich beim Eindampfen unter Bildung von Dijodhydrat und freiem Nicotin dissociirt, und dass letzteres sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Kein besseres Resultat wurde erhalten, als wir 1 Mol. gasförmigen Jodwasserstoff (aus den berechneten Mengen Jod und Phosphor bereitet) in die alkoholische oder ätherische Lösung von einem Molekül Nicotin einleiteten. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, welcher nach Filtration und Umkrystallisiren aus Alkohol, sich durch Schmelzpunkt und Zusammensetzung ebenfalls als das Dijodhydrat erwies:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 . 2HJ$.

Procente: J 60.67.

Gef. » » 60.73.

Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung konnte die Hälfte des angewandten Nicotins zurückgewonnen werden.

Wir gelangten endlich zum Ziele, indem wir eine gewogene Quantität des Dijodhydrats in kochendem Alkohol lösten und die für ein Molekül berechnete Menge Nicotin zusetzten. Die Flüssigkeit zeigt dann neutrale Reaction und scheidet beim Erkalten keine Krystalle mehr aus; sie enthält das Monojodhydrat, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

$$C_{10}H_{14}N_2 . 2HJ + C_{10}H_{14}N_2 = 2C_{10}H_{14}N_2 . HJ.$$

Durch Zusatz von Aether oder durch Eindampfen erhält man das Salz als eine hellgelbe, syrupförmige Masse, die ebenso wenig wie das entsprechende Jodmethylat zum Krystallisiren zu bringen ist. Die bei 110^0 getrocknete Substanz ergab bei der Jodbestimmung folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 . HJ$.

Procente: J 43.70.

Gef. » » 43.68.

Jodhydrat des Isomonojodmethylats, $C_{10}H_{14}N_2 . HJ . CH_3J$.

Die alkoholische Lösung des Monojodhydrats wurde mit einem Ueberschuss von Methyljodid versetzt und zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten erstarrte das Product zu einem Kry-

stallbrei. Derselbe wurde abgesaugt und der feste Antheil aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so kleine, farblose oder schwach gelbliche Blättchen erhalten, die in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol wenig, in Aether, Ligroïn und Chloroform nicht löslich waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 209°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 . HJ . CH_3J$.

Procente: J 58.70.

Gef. » » 58.96.

Isomonojodmethylat, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3J$.

Das zuletzt besprochene Jodhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat zugefügt, und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde dann pulverisirt und mehrmals mit kaltem Chloroform ausgezogen. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels blieb das Isojodmethylat als eine fast weisse Substanz zurück, die aus Aether-Alkohol umkrystallisirt wurde. Wir bekamen breite, farblose Blätter vom Schmp. 164°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3J$.

Procente: J 41.68.

Gef. » » 41.99.

Das Isojodmethylat löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform; in Aether ist es unlöslich.

Es nimmt leicht noch ein Molekül Methyljodid auf unter Bildung des Dijodmethylats.

Mit Silberoxyd behandelt liefert es eine stark alkalische und leicht zersetzliche Lösung des entsprechenden Isomethylhydroxyds.

Das Isomonochlormethylat, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3Cl$, durch Schütteln des Isojodmethylats mit Chlorsilber gewonnen, stellt eine strahlig krystallisirte, sehr hygroskopische Masse dar, die sich in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löst:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3Cl$.

Procente: Cl 16.67.

Gef. » » 16.63.

Das Platindoppelsalz wurde als ein krystallinisches, rothgelbes Pulver erhalten, das sich bei 235—240° ohne zu schmelzen zersetzt; es enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3Cl . HCl . PtCl_4$.

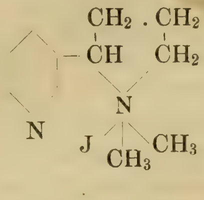
Procente: Pt 33.24, C 22.57, H 3.08.

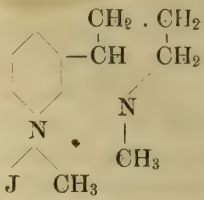
Gef. » » 33.33, » 22.73, » 3.14.

Durch die Darstellung zweier verschiedener Additionsproducte des Nicotins mit einem Molekül Jodmethyl, welche beide die Eigen-

schaften von Jodiden quaternärer Ammoniumbasen besitzen, ist der Beweis erbracht, dass beide Stickstoffatome des Nicotins tertiär gebunden sind. Es blieb noch übrig, zu bestimmen, an welchem Stickstoffatom die Gruppe CH_3J in jedem der isomeren Monojodmethylate gebunden ist.

Nimmt man für das Nicotin die Pinner'sche Constitutionsformel an, die durch die Untersuchungen der letzten Jahre sehr wahrscheinlich geworden ist, so kommt man für die Monojodmethylate zu den folgenden Formeln:

I. 

II. 

Die Frage, welche dieser Formeln dem direct erhaltenen Jodmethylat und welche dem Isojodmethylat zukommt, schien durch die Oxydation der entsprechenden Methylhydroxyde gelöst werden zu können. Zugleicher Zeit war die Möglichkeit vorhanden, dass dadurch auch ein weiterer Einblick in die Constitution des Nicotins gewonnen wurde. Denn obgleich die Existenz eines Methylpyrrolidinringes in dem Molekül dieses Alkaloïds aus den Beobachtungen von Pinner, Pictet und Crépieux und Anderen fast mit Sicherheit hervorgeht, so ist doch durch Abbau des Nicotins ein Pyrrolidinderivat noch nie erhalten worden. Ein solches konnte nun bei der Oxydation des einen oder des anderen der beiden isomeren Nicotinmonomethylhydroxyde entstehen. Bekanntlich wird nämlich unter dem Einfluss stark oxydirender Mittel auf das Nicotin stets der Pyrrolidincomplex angegriffen und zu einer Carboxylgruppe verbrannt, während der beständigere Pyridinring intact bleibt, und man bekommt ausschliesslich Nicotinsäure. Gelänge es aber, den Pyridinring gegen Aufsprengung und Oxydation weniger widerstandsfähig zu machen, so durfte man vielleicht hoffen, unter Zerstörung dieses Theiles des Moleküls, zu einer Methylpyrrolidincarbonsäure (Hygrinsäure von Liebermann?) zu gelangen. Nun ist bereits in manchen Fällen eine solche Auflockerung des stickstoffhaltigen Ringes bei den quaternären Verbindungen der Basen der Pyridin- und Chinolin-Reihe beobachtet worden. Es schien daher nicht ausgeschlossen, dass die Oxydation des Jodmethylats der Formel II, oder des entsprechenden Hydroxyds, im angedeuteten Sinne verlaufen würde.

Oxydation des Nicotinisomethylhydroxyds.

Versetzt man die aus dem Isojodmethylat mittels Silberoxyd gewonnene, wässrige Lösung des Hydroxyds mit Kaliumpermanganat,

so erfolgt die Oxydation augenblicklich in der Kälte. Es wurde solange Permanganatlösung zugefügt, bis die Flüssigkeit roth blieb, dann etwas Alkohol zugesetzt und filtrirt. In dem stark alkalisch reagirenden, fast farblosen Filtrat war es uns aber trotz der mannigfaltigsten Versuche unmöglich, irgend eine organische Säure aufzufinden. Wir suchten daher nach basischen Producten. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung stark eingeengt. Nach genügender Concentration erfolgt dann beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung kleiner, durchsichtiger Prismen. Dieselben, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmelzen unter Zersetzung bei 248°. Sie lösen sich leicht in Wasser, dem sie eine saure Reaction ertheilen. In kaltem Alkohol sind sie wenig löslich, in Aether und Chloroform unlöslich. Der Körper enthält Chlor; er wird aber nicht durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien, sondern erst durch Silberoxyd zersetzt, stellt also ein quaternäres Chlorid dar.

Um die freie Base zu isoliren, wurde das Salz in Wasser gelöst, mit Silberoxyd geschüttelt und die entstandene Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, eine feste, krystallinische, nicht hygroskopische Masse, wurde in der Weise gereinigt, dass wir ihn in Methylalkohol oder in Chloroform lösten und zu der Lösung vorsichtig trocknen Aether setzten. Der Körper scheidet sich dann allmählich in hübschen, ganz farblosen Nadeln aus.

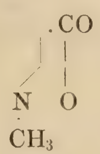
Die Analyse der lufttrockenen Substanz führte zur Formel $C_7H_7NO_2 + H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_2 + H_2O$.

Procente: H_2O 11.61, C 54.19, H 5.81, N 9.03.

Gef. » » 11.74, » 54.07, » 6.06, » 8.94.

Das weitere Studium dieses Oxydationsproductes ergab seine Identität mit dem Trigonellin, dem Alkaloïd, welches Jahns[1]) 1885 in dem Bockshornsamen entdeckte und welches er später als identisch mit dem von Hantzsch[2]) auf synthetischem Wege dargestellten Methylbetaïn der Nicotinsäure



erkannte.

Die Eigenschaften unseres Productes stimmten vollständig überein, sowohl mit den von Jahns für die natürliche Base angegebenen, als auch

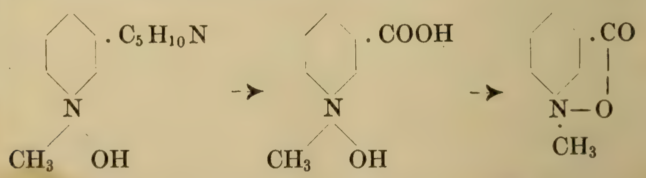
[1]) Diese Berichte 18, 2518; 20, 2839. [2]) Diese Berichte 19, 31.

mit denjenigen einer Probe Trigonellin, die wir zum Vergleich aus der Nicotinsäure bereiteten. Die freie Base ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol, Methylalkohol und Chloroform wenig, in Aether und Ligroïn nicht löslich. Ihre Lösungen reagiren neutral. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt; beim langsamen Erhitzen fängt sie an, bei 180° sich zu schwärzen, und verkohlt ohne zu schmelzen.

Ihr Chlorhydrat (Schmp. 248°) wird in wässriger Lösung weder von Platinchlorid noch von Sublimat, wohl aber von Goldchlorid gefällt. Nach Jahns, sowie Schulze und Frankfurt[1]) ist das Golddoppelsalz für Trigonellin charakteristisch, und soll es in zwei verschiedenen Modificationen auftreten, je nachdem es aus Wasser oder aus Salzsäure umkrystallisirt wird. Im ersten Falle erhält man Nadeln, die bei 186° (J), 185° (S. und F.) schmelzen, im zweiten Blättchen vom Schmp. 198° (J), 197° (S. und F.). Wir wiederholten den Versuch mit dem Chloraurat unserer Base. Ein Theil des Niederschlags wurde in kochendem Wasser gelöst; beim Erkalten schieden sich feine, hellgelbe Nadeln aus, die den Schmp. 183° zeigten; dieser Schmelzpunkt wurde durch eine zweite Krystallisation aus Wasser nicht erhöht. Ein anderer Theil des Niederschlags wurde aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; er verwandelte sich dabei in glänzende, vierseitige Blättchen, welche bei 197° schmolzen.

Die Entstehung des Trigonellins bei der Oxydation des Nicotinisomonomethylhydroxydes zeigt, dass dasselbe in seiner Constitution der Formel II entspricht. Daraus folgt, dass bei der directen Bildung der basischen Salze und der Monohalogenalkylate des Nicotins die Addition am Pyrrolidinstickstoff stattfindet, welcher den stärker basischen Charakter aufweist.

Aus der Bildung des Trigonellins geht ferner hervor, dass die Beständigkeit des Pyridinringes durch Anlagerung der Gruppen CH_3 und OH an den Stickstoff keineswegs vermindert wird. Bei der Oxydation des Isomethylhydroxyds, wie bei der Oxydation des Nicotins selbst, wird allein der Pyrrolidinring angegriffen und in eine Carboxylgruppe umgewandelt. Es entsteht das Methylhydroxyd der Nicotinsäure, welches durch Abspaltung eines Moleküls Wasser in das entsprechende Betaïn, das Trigonellin, übergeht:



[1]) Diese Berichte 27, 769.

Nachdem unsere Vermuthung, durch Oxydation des Isomethylhydroxyds zu einer Carbonsäure des Methylpyrrolidins zu gelangen, sich durch den Versuch als nicht bestätigt herausgestellt hatte, wandten wir uns der Oxydation des direct erhaltenen Jodmethylats (Formel I), resp. seines Hydroxyds, zu. Wir begegneten aber dabei besonderen, unerwarteten Schwierigkeiten, sodass unsere Versuche in dieser Richtung noch zu keinem befriedigenden Abschluss gekommen sind. Wir hoffen, bald Näheres darüber berichten zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

389. F. Kehrmann und M. Goldenberg: Ueber Azochinone.

(Eingegangen am 14. August.)

Der Eine von uns hat vor mehreren Jahren[1]) mitgetheilt, dass er eine Versuchsreihe zum Zwecke der Darstellung von Farbstoffen begonnen habe, welche neben der Chinon-Gruppe als zweites Chromophor die Azo-Gruppe enthalten. Von den verschiedenen in's Auge gefassten Methoden hatte besonders die Anwendung derjenigen positive Resultate geliefert, welche auf der Einwirkung von Diazolösungen auf Oxychinone beruht.

Eine zweite Versuchsreihe zur Darstellung von Azochinonen durch Combination von Hydrochinonen mit Diazokörpern und nachfolgende Oxydation scheiterte zunächst an der Unmöglichkeit, die Hydrochinone der *p*-Reihe direct mit Diazokörpern zu kuppeln[2]). Es wurde jedoch schon damals auf die Möglichkeit einer Modification dieser Methode hingewiesen, darauf beruhend, dass man an Stelle der freien Hydrochinone deren Monosäureäther, welche den Charakter einwerthiger Phenole besitzen, zur Anwendung brächte.

Dieser Weg ist nun in der Zwischenzeit von Otto N. Witt und Ed. S. Johnson[3]) mit schönem Erfolg zur Darstellung einer Reihe von Azohydrochinonen eingeschlagen worden, jedoch erübrigt es noch, die Oxydation dieser Azohydrochinone zu studiren. In der Reihe der β-Chinone ist dieses bereits durch Zincke und Wiegand[4]) geschehen, welche Benzolazo-β-hydronaphtochinon zu dem entsprechenden Chinon oxydirt haben.

Noch ein drittes Verfahren könnte möglicherweise zum Ziele führen, nämlich die Diazotirung von Aminochinonen und deren Combination mit Aminen und Phenolen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1890, No. 7 und 10.

[2]) Diese Thatsache ist durch Witt und Johnson l. c. bestätigt worden.

[3]) Diese Berichte 26, 1908. [4]) Ann. d. Chem. 286, 58.

Indem wir uns vorbehalten, die Versuche in den angedeuteten Richtungen weiterzuführen, erlauben wir uns heute über einige Resultate kurz zu berichten, welche das Studium der Combination des gewöhnlichen Oxynaphtochinons mit Diazokörpern ergeben hat.

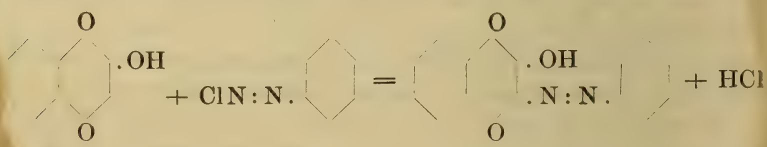
Experimenteller Theil.

Da diese Condensationen am glattesten in schwach essigsaurer Lösung verlaufen, so führt das folgende, allgemein anwendbare Verfahren zum Ziele. Dasselbe bedarf nur selten in speciellen Fällen geringer Modificationen.

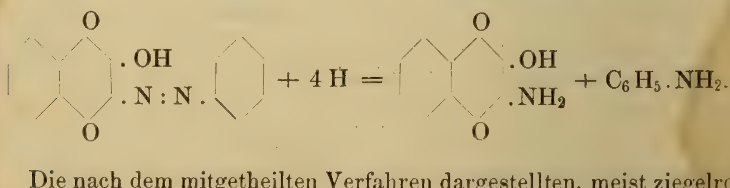
Ein Molekül Oxynaphtochinonnatrium wird in der hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, abgekühlt, mit Essigsäure eben angesäuert und hierauf sofort die mit einem grossen Ueberschuss von Natriumacetat versetzte Diazo-Lösung hinzugefügt. Der nach 1 bis 2 Stunden entstandene Niederschlag des Azokörpers wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Die wässrigen Mutterlaugen scheiden gewöhnlich nach einiger Zeit noch geringe Mengen sehr unreinen Productes ab.

In allen bisher studirten Fällen wird die in Ortho-Stellung zum Hydroxyl befindliche Stelle 3 des Oxynaphtochinons durch den Azo-Rest substituirt, was daraus geschlossen werden muss, dass diese Oxyazochinone bei der reducirenden Spaltung das bekannte 3-Amino-2-oxy-1.4-naphtochinon neben dem bei der Darstellung verwendeten Amin liefern.

Beispielsweise verläuft also die Condensation von Oxynaphtochinon mit Diazobenzolchlorid entsprechend folgender Gleichung:



und die reducirende Spaltung:



Die nach dem mitgetheilten Verfahren dargestellten, meist ziegelroth bis dunkelroth gefärbten Oxyazochinone liefern mit Basen gut krystallisirende violetbraune Salze. Die weiter unten beschriebenen, besonders charakteristischen Ammoniumsalze wurden durch Kochen der feingepulverten Azokörper mit verdünntem wässrigem Ammoniak und

Umkrystallisiren des nach dem Abkühlen fast vollständig ausgeschiedenen dunkelbraunen Niederschlages aus Alkohol erhalten.

Auf Zusatz alkalischer Hydroxylamin-Lösung zu den Lösungen der Azochinone in sehr verdünnter Natronlauge entstehen sehr glatt gelbgefärbte Monoxime, welche durch Essigsäure ausgefällt, getrocknet und zur Reinigung wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt wurden. Dieselben sind in Lauge leicht, dagegen fast nicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auflöslich.

I. Benzolazo-β-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 . N_2 . C_6H_5$.

Ziegelrothe, bei 225—226° unter Zersetzung schmelzende, zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus Eisessig, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether kaum, ziemlich gut in siedendem Eisessig mit intensiv gelbrother Farbe löslich sind. Verdünnte Laugen lösen mit rothbrauner, englische Schwefelsäure mit gelblich blutrother Farbe. Wurde ebenso, wie die nachstehend beschriebenen Körper, bei 110—120° zur Analyse getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_3$.

	Procente:	C 69.06,	H 3.60,	N 10.07.
Gef.	»	» 68.64, 69.03,	» 3.61, 3.20,	» 10.40.

Ammoniumsalz.

Dunkel violetbraun gefärbte, glänzende Nädelchen, welche sich zwischen 215—217° zersetzten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_3$.

	Procente:	C 65.08,	H 4.40,	N 14.23.
Gef.	»	» 64.78,	» 4.30,	» 14.00.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von wässriger Silbernitratlösung zur alkoholischen Lösung des Ammonsalzes als schwarzer pulvriger Niederschlag aus.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_2O_3Ag$.

	Procente:	Ag 28.05.
Gef.	»	» 27.67.

Oxim, $C_{10}H_5O_2 . (N . OH) . N_2 . C_6H_5$.

Schwefelgelbes krystallinisches Pulver, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, etwas mehr in Eisessig, leicht in verdünnter Lauge löslich. Die alkalische Lösung ist gelblichroth; englische Schwefelsäure löst mit dunkel blutrother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_3$.

	Procente:	C 65.53,	H 3.75,	N 14.33.
Gef.	»	» 64.82,	» 3.80,	» 14.60.

Reduction des Benzolazo-oxynaphtochinons.

Zum Nachweis der Constitution wurde das Ammonsalz des Farbstoffes in siedendem Alkohol gelöst, mit etwas Ammoniak versetzt und Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst violet und beginnt bald sich zu entfärben. In diesem Moment wird filtrirt, mit verdünntem Ammoniak etwas nachgewaschen, das Filtrat mit Essigsäure eben angesäuert, mit Wasser stark verdünnt und Luft durch die Flüssigkeit geblasen. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag violetbrauner Nädelchen, welche sich in sämmtlichen Eigenschaften mit der bekannten sogenannten Amidonaphtalinsäure von Diehl und Merz[1]) identisch zeigen. Der Benzolazo-Rest befindet sich demnach, wie dies nicht wohl anders erwartet werden konnte, an Stelle 3 des Naphtalin-Kerns.

o-Toluol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 . N_2 . C_6H_4 . CH_3$.

Granatrothe, blaumetallisch glänzende Nädelchen aus Eisessig, welche bei 205° schmelzen und im Uebrigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Farbenreactionen zeigen wie die Benzolverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$.

Procente:	C 69.86,	H 4.11,	N 9.59.
Gef. »	» 69.73,	» 4.04,	» 9.90.

Ammoniumsalz. Dunkelrothe glänzende Nadeln, welche sich bei 198° zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_3$.

Procente:	C 66.02,	H 4.85,	N 13.59.
Gef. »	» 66.51,	» 4.90,	» 13.90.

Oxim, $C_{10}H_5O_2(N.OH).N_2.C_7H_7$. Orangegelbes krystallinisches Pulver vom Zersetzungspunkt 210—212°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_3$.

Procente:	C 66.45,	H 4.23,	N 13.68.
Gef. »	» 67.12,	» 4.40,	» 13.80.

p-Toluol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 . N_2 . C_6H_4 . CH_3$.

Hellrothe, bei 205° unter Zersetzung schmelzende Nädelchen aus Eisessig. In Lösungsmitteln etwas schwieriger löslich, als das Ortho-Derivat. Im Uebrigen demselben sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$.

Procente:	C 69.86,	H 4.11,	N 9.59.
Gef. »	» 69.20,	» 4.17,	» 9.80.

Oxim. Braungelbes krystallinisches Pulver, welches bei 176—178° unter Zersetzung schmilzt.

---

[1]) Diese Berichte **11**, 1319.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_3$.

Procente: C 66.45, H 4.23, N 13.68.
Gef. » » 66,88, » 3.95, » 14.00.

o-Nitrobenzol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 . N_2 . C_6H_4 . NO_2$.

Orangegelbe Nädelchen aus Eisessig, welche bei 255—257° unter Zersetzung schmelzen. Die rothe Lösung in verdünnter Natronlauge wird durch Erhitzen violetroth; hierbei scheint eine Veränderung des Körpers statt zu finden, welche näher untersucht werden wird.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_3O_5$.

Procente: C 59.44, H 2.78, N 13.00.
Gef. » » 58.90, » 3.04, » 12.70.

p-Nitrobenzol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 . N_2 . C_6H_4 . NO_2$.

Orangegelbe Blättchen aus Eisessig vom Zersetzungspunkt 260—261°. Englische Schwefelsäure löst mit gelbrother Farbe; die gelbrothe Lösung in verdünnter Natronlauge wird beim Erhitzen intensiv blauviolet und dann auf Zusatz einer Säure gelb. Die hierbei stattfindende Veränderung des Körpers soll untersucht werden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_3O_5$.

Procente: C 59.44, H 2.78, N 13.00.
Gef. » » 59.87, » 3.32, » 13.40.

p-Sulfobenzol-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 . N_2 . C_6H_4 . SO_3H$.

Das primäre Natriumsalz fällt auf Zusatz von festem Kochsalz zu der gemischten, schwach essigsauren Lösung von Oxynaphtochinonnatrium mit diazosulfonilsaurem Natrium in gelblichrothen Blättchen aus, welche zur Reinigung wiederholt aus wenig reinem Wasser umkrystallisirt wurden. Die wässrige Lösung ist schön rothgelb gefärbt. Aetznatron löst mit dunkelrother Farbe, indem das secundäre Salz entsteht. Wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2SO_6Na$.

Procente: Na 6.04.
Gef. » » 6.07.

p-Sulfonaphtalin-azo-oxynaphtochinon,
$C_{10}H_5O_3 . N_2 . C_{10}H_6 . SO_3H$.

Das Na-Salz entsteht genau wie das Sulfanilsäure-Derivat unter Anwendung von Naphtionsäure. Dunkelbraune, in heissem Wasser schwer lösliche Nädelchen. Verdünnte Natronlauge löst mit dunkelrother, englische Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2SO_6Na$.

Procente: Na 5.34.
Gef. » » 5.61.

β-Naphtalin-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 . N_2 . C_{10}H_7$.

Wurde aus β-Naphtylamin in derselben Weise dargestellt, wie das entsprechende Benzol-Derivat. Granatrothe Nädelchen vom Zersetzungspunkt 247—248° aus Eisessig. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O_3$.

Procente:	C 73.17,	H 3.66,	N 8.53.
Gef. »	» 73.43,	» 4.16,	» 8.90.

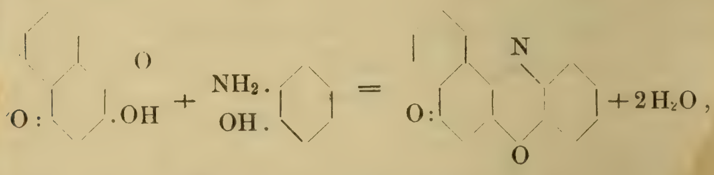
Genf, Universitätslaboratorium, 7. August 1897.

390. F. Kehrmann und Ernst Gauhe: Ueber einige Nitro- und Amino-Derivate des Phenonaphtoxazons.

(Eingegangen am 14. August.)

Die nachstehend beschriebenen Substanzen haben wir dargestellt, um den Einfluss der Gegenwart von Amino-Gruppen an verschiedenen Stellen des Moleküls auf die Farbe und die tinctoriellen Eigenschaften des Phenonaphtoxazons kennen zu lernen.

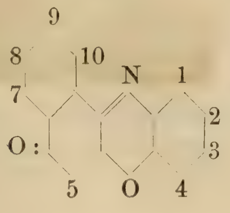
Zu diesem Zwecke bedienten wir uns der von dem Einen von uns und J. Messinger mitgetheilten Methode zur Darstellung von Oxazon-Derivaten, welche auf der Kondensation von Oxychinonen mit *o*-Aminophenolen beruht[1]). Da Pheno-naphtoxazon selbst aus *o*-Aminophenol und Oxynaphtochinon entsprechend folgender Gleichung entsteht:



so sollte man zu Nitro- bezw. Amino-Derivaten desselben von bekannter Stellung der Substituenten gelangen können, indem man entweder *o*-Aminophenol, oder Oxynaphtochinon, oder endlich beide Substanzen durch deren Nitro-Derivate ersetzte. Wir haben diesen Weg eingeschlagen und sind so bisher zu 2 isomeren Nitrophenonaphtoxazonen gelangt, welche durch Reductionsmittel in die zu-

[1]) Diese Berichte 26, 2375.

gehörigen Amine verwandelt wurden. Ein drittes Nitro-Derivat von noch nicht bestimmter Stellung der Nitrogruppe entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenonaphtoxazon. Dasselbe liefert durch Reduction ein drittes, von den beiden anderen ebenfalls verschiedenes Amin. Zur Ortsbezeichung der Substituenten bedienen wir uns des folgenden, leicht verständlichen Schemas



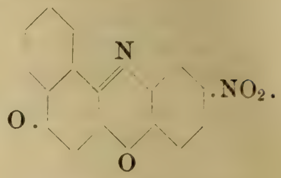
Die 3 Nitroderivate unterscheiden sich in der Farbe nicht bedeutend von der Muttersubstanz; dieselben sind etwas heller gelb gefärbt, als diese. Dagegen ist bemerkenswerth, dass nur Eines von ihnen starke Fluorescenz zeigt, und zwar dasjenige, dessen Nitrogruppe in *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff steht.

Die Amino-Derivate dagegen sind rothe bis rothviolette Farbstoffe von schwachem, aber doch deutlichem, basischem Charakter; auch von diesen fluorescirt nur dasjenige, und zwar ausserordentlich stark, dessen Amino-Gruppe die *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff inne hat.

Ganz ähnliche Beobachtungen hat übrigens der Eine von uns im Laufe der letzten Jahre in der Klasse der Azin-Farbstoffe gemacht. Auch hier tritt Fluorescenz überall dann vorzugsweise auf, falls sich ein oder zwei Substituenten in *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff befinden, sodass zweifellos ein enger Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Constitution besteht. Die betreffenden Thatsachen werden in einer folgenden Arbeit mitgetheilt werden.

Gerade wie die Einwirkung von *o*-Aminophenol auf Oxynaphtochinon, ausser zur Bildung von Phenonaphtoxazon, gleichzeitig auch zur Entstehung eines, dem Anilino-α-naphtochinon entsprechenden Anilids führt, bilden sich solche Anilide, und zwar als Hauptproducte aus den betr. Chinonen und den verschiedenen Nitroaminophenolen. In Folge des Phenolcharakters dieser Anilide bietet zwar ihre Trennung von den gleichzeitig entstandenen Oxazonen keine Schwierigkeit, jedoch bleibt die Ausbeute an letzteren so sehr hinter der theoretischen zurück, dass zur Erzielung genügender Quantitäten davon relativ bedeutende Substanzmengen in Arbeit genommen werden müssen.

Experimenteller Theil.

2-Nitro-phenonaphtoxazon, 

Das zur Darstellung dieses Körpers nöthige 5-Nitro-1-amino-2-phenol wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Stuckenberg[1]) durch Reduction des gewöhnlichen 1, 2, 4-Dinitrophenols mittels alkoholischem Schwefelammonium dargestellt. Bemerkenswerth ist, dass dieses Nitroderivat des *o*-Aminophenols einen intensiv süssen Geschmack besitzt, was bisher nicht wahrgenommen zu sein scheint.

10.3 g desselben wurden mit 11.6 g Oxynaphtochinon und 100 ccm 80-procentiger Essigsäure 12 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt, die Essigsäure theilweise mit Natriumcarbonat abgestumpft, der Niederschlag abfiltrirt und wiederholt mit einer verdünnten, siedend heissen Lösung von Natriumcarbonat ausgezogen, bis kein Anilid mehr mit brauner Farbe in Lösung ging. Der hierauf abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag des Oxazons wurde aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner krystallisirter Substanz betrug 1.3 g; alles Uebrige ist Anilid.

Gelbbraune Nädelchen oder Blättchen vom Schmp. 246—247° aus Eisessig, in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Alkohol und Aether, gut löslich in Eisessig und Benzol mit gelber Farbe, unlöslich in Laugen; die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Substanz in gelben Flocken. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8N_2O_4$.

Procente:	C 65.75,	H 2.73,	N 9.58.
Gef.	»	» 65.37,	» 3.08,	» 10.15.

2-Amino-phenonaphtoxazon, $C_{10}H_5O\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_3.NH_2$.

1 g Nitrokörper wurde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol zum Sieden erhitzt, etwas Salzsäure und dann etwas mehr, als die unter der Voraussetzung berechnete Menge Zinnchlorür hinzugefügt, dass nicht nur die Nitro-Gruppe, sondern auch die Chinominid-Gruppe reducirt werde. Die Flüssigkeit wird zuerst roth,

[1]) Ann. d. Chem. 205, 72.

dann violet und schliesslich farblos, wobei vollkommene Lösung eintritt und das salzsaure Salz des Leuco-aminokörpers entsteht. Hierauf wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und unter Abkühlung Luft durch die Flüssigkeit gesaugt, wodurch das Leuco-Derivat zum Farbstoff oxydirt wird, welcher sich in Gestalt blauvioletter Flocken so gut wie vollständig ausschied. Nach Zusatz von viel Wasser wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und umkrystallisirt.

Schwarzviolette, schwach metallisch glänzende Nädelchen vom Schmp. 255—256° aus einem Gemisch gleicher Theile Benzol und Alkohol. Unlöslich in Wasser und Laugen, schwer löslich mit rothvioletter Farbe in Alkohol und Benzol, löslich mit gelber Farbe unter Salzbildung in heissen verdünnten Mineralsäuren. Engl. Schwefelsäure löst mit violetstichig braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser zunächst orangeroth und dann gelb wird. Die noch übrige Substanz reichte nur zu einer Stickstoff-Bestimmung und wurde bei 110° getrocknet.

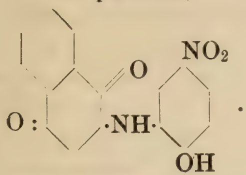
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 10.69.

Gef. » » 10.98.

Wie es häufig der Fall ist, zeigen hier die einsäurigen Salze der Aminobase mit starken Säuren fast die gleiche Farbe, wie die nicht amidirte Muttersubstanz.

Anilid aus Oxynaphtochinon und 5-Nitro-1-amino-2-phenol,



Dasselbe fällt aus seiner dunkelbraunen Lösung in Natriumcarbonat auf Zusatz von Essigsäure in rothen Flocken, welche sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig in lange, glänzende, rothe Nadeln vom Zersetzungspunkt circa 240° verwandeln. Die dunkelbraune Lösung in verdünnter Natronlauge wird beim Kochen hellroth, indem vollständige Spaltung des Körpers in die Natriumsalze des Oxynaphtochinons und des Nitroaminophenols eintritt. Dagegen verträgt die Lösung des Anilids in überschüssigem Natriumcarbonat längeres Kochen ohne Veränderung. Der Körper wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_5$.

Procente:	C 61.93,	H 3.23,	N 9.03
Gef. »	» 61.63, 61.79,	» 3.34, 3.41,	» 8.57, 8.93.

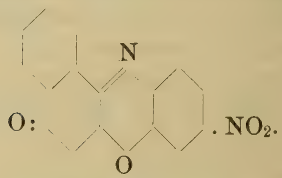
Unlöslich in Wasser, ziemlich gut löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, leicht löslich unter Salzbildung in wässrigen Laugen und in Alkalicarbonaten. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe; durch Wasserzusatz fällt unverändertes Anilid in rothen, flockigen Massen. Das Natriumsalz bildet fast schwarze Nädelchen, welche in Wasser leicht, wenig dagegen in einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat löslich sind. Wurde bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_2O_5Na$.

Procente: Na 6.93.

Gef. » » 7.04.

3-Nitro-phenonaphtoxazon.



Das zu dessen Darstellung dienende 4-Nitro-1-amino-2-phenol wurde nach dem Vorgange von Friedländer und Zeitlin[1]) durch Einwirkung von Schwefelsäure aus *p*-Nitrodiazobenzolimid erhalten. Die Condensation mit dem Oxynaphtochinon und die Trennung der beiden Reactionsproducte wurde im Allgemeinen so ausgeführt, wie wir es im vorhergehenden Kapitel beschrieben haben, mit dem Unterschiede, dass das mit Wasser gefällte Reactionsproduct wiederholt mit siedendem Eisessig ausgezogen wurde, welcher fast nur Oxazon löst, während das Anilid zum grössten Theil zurückbleibt. Die vereinigten Eisessigauszüge wurden sodann mit Wasser gefällt und der abgesaugte Niederschlag so lange mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt, als sich diese noch violet färbte. Das als grünlichgelbes krystallinisches Pulver zurückbleibende Oxazon wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten.

Gelbbraune messing-glänzende Nädelchen, vom Schmp. 253—254° aus Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkalien, schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich mit gelber Farbe und grünlichgelber Fluorescenz in Eisessig und Benzol. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelrothbrauner Farbe und lässt auf Wasserzusatz die Substanz unverändert in gelbgrünen Flocken ausfallen. Zur Analyse wurde bei 110—120° getrocknete, fein gepulverte Substanz verwandt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8N_2O_4$.

Procente: C 65.75, H 2.73, N 9.58.

Gef. » » 66.32, » 3.72, » 9.58.

---

[1]) Diese Berichte **27**, 196.

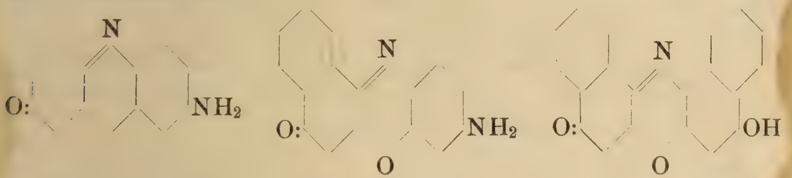
3-Amino-phenonaphtoxazon, $C_{10}H_5O \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} C_6H_3.NH_2$.

Die Reduction des Nitrokörpers und die Isolirung der Aminbase, wurde genau so ausgeführt, wie die Darstellung des weiter vorn beschriebenen Isomeren. Grüne, stark metallisch glänzende Nädelchen aus Benzol-Alkohol, welche sich gegen 280° zersetzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich mit blauvioletter Farbe und starker purpurrother Fluorescenz in heissen verdünnten Mineralsäuren unter Salzbildung, wenig löslich in Alkohol und Benzol, besser in einem Gemisch beider Flüssigkeiten mit violetstichig eosinrother Farbe und sehr starker, leuchtend zinnoberrother Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit rothbrauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in Violetblau übergeht. Wurde zur Analyse bei 130° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Procente:	C	73.28,	H 3.82,	N 10.69.
Gef.	»	» 73.14,	» 3.81,	» 11.11.

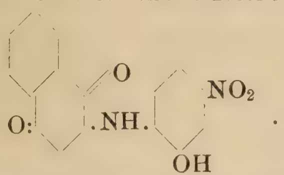
Der Körper ist das Resorufamin der Benzol-Naphtalin-Reihe und erinnert in seinem Verhalten einerseits stark an das von Nietzki beschriebene einfachste Resorufamin[1]), andererseits an das früher von dem Einen von uns und Mascioni dargestellte Dinaphtoresorufin[2]), eine Aehnlichkeit, welche in analogen Constitutionsformeln ihren Ausdruck findet:



Resorufamin. Naphtoresorufamin. Dinaphtoresorufin.

Alle drei Substanzen sind rothviolet gefärbt und zeigen als in *p*-Stellung zum Azinstickstoffe substituirte Oxazone starke rothe Fluorescenz von sehr ähnlicher Nuance.

Anilid aus Oxynaphtochinon und 4-Nitro-1-amino-2-phenol.



Bleibt beim Auskochen des Reactionsproductes mit Eisessig grösstentheils ungelöst zurück. Krystallisirt aus sehr viel siedendem

---

[1]) Diese Berichte 23, 726. [2]) Diese Berichte 28, 357.

Eisessig in violetten Blättchen, welche sich, ohne zu schmelzen, gegen 270⁰ zersetzten und in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol und Eisessig, leicht, jedoch unter theilweiser Zersetzung, in siedendem Nitrobenzol löslich sind. Kohlensaure und ätzende Alkalien lösen in der Kälte unter Salzbildung mit rothvioletter Farbe; erhitzt man zum Sieden, so tritt schnell Spaltung in die Natronsalze der Componenten ein, und die Lösung wird blutroth. Wurde zur Analyse 110 — 120⁰ getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_5$.

Procente:	C 61.93,	H 3.23,	N 9.03.
Gef. »	» 62.30, 61.90,	» 3.33, 3.08,	» 8.95.

Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe und lässt auf Wasserzusatz den Körper unverändert in rothen Flocken fallen. Das Natriumsalz bildet dunkelviolette, fast schwarze Nädelchen.

x-Nitro-phenonaphtoxazon.

Entsteht, wie bereits früher mitgetheilt[1]), aus Phenonaphtoxazon und concentrirter Salpetersäure.

5 g Oxazon wurden mit 20 ccm concentrirter Salpetersäure übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die zuerst entstandene rothe Lösung rasch zum Krystallbrei erstarrte. Dann wurde mit Wasser verdünnt, und der abgesaugte und gewaschene Niederschlag wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. So wurden braungelbe Nädelchen vom Schmp. 234—235⁰ [2]) erhalten, welche in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Benzol sind. Englische Schwefelsäure löst mit violetrother Farbe. Wurde zur Analyse bei 110⁰ getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8N_2O_4$.

Procente:	C 65.75,	H 2.73,	N 9.52.
Gef. »	» 65.57,	» 2.92,	» 9.78.

x-Amino-phenonaphtoxazon.

Die Reduction des Nitrokörpers wurde genau, wie in den bisher beschriebenen Fällen, ausgeführt.

Das Amin bildet dunkelrothe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen vom Schmp. 211—212⁰ aus Benzol und Alkohol, welche in Wasser und verdünnten Laugen unlöslich, wenig löslich in Alkohol und in Benzol, besser in einem Gemisch beider Flüssigkeiten mit violetrother Farbe, leicht löslich in verdünnten heissen Mineralsäuren sind. Die sauren Lösungen sind gelblich grün und zeigen keine

---

[1]) Diese Berichte 28, 354.

[2]) Der früher angegebene Schmp. 232⁰ ist danach zu corrigiren.

Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst rein grün und dann gelblich grün wird. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

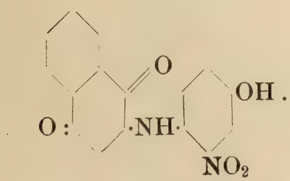
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 73.28, H 3.82, N 10.69.

Gef. » » 72.92, » 3.92, » 11.59.

Da der aus Phenonaphtoxazon mittels Salpetersäure erhaltene Nitrokörper sicher mit keinem der beiden synthetisch erhaltenen identisch ist, so fallen dadurch diese beiden an sich möglichen Structurformeln für denselben ausser Betracht. Von den noch übrigen 7 Orten im Molekül des Phenonaphtoxazons kommen die mit 7, 8, 9 und 10 bezeichneten ebenfalls nicht in Betracht, da erfahrungsgemäss in den Derivaten des Oxynaphtochinons der zweite Benzolkern nicht angegriffen zu werden pflegt, ehe der die Chinongruppe tragende vollkommen substituirt bezw. zerstört worden ist. Von den drei noch übrigen Orten 1, 4 und 5 lässt sich dagegen keiner mit einem genügenden Grad von Wahrscheinlichkeit ausschliessen, sodass die Entscheidung der Synthese überlassen bleiben muss.

Anilid aus Oxynaphtochinon und 6-Nitro-1-amino-4-phenol.



Der zuerst mit Rücksicht auf vorstehende Entwicklung angestellte Versuch, dasjenige Nitroaminophenol, welches Friedländer und Zeitlin[1]) aus *o*-Nitrodiazobenzolimid und Schwefelsäure erhalten haben, und welchem diese Chemiker von den beiden in Betracht kommenden Formeln die Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 6$ als die wahrscheinlichere zuerkennen, mit Oxynaphtochinon zu condensiren, scheiterte an dem Umstand, dass hierbei überhaupt kein Oxazonderivat, sondern nur ein Anilid entsteht. Die Erklärung dieses negativen Resultates lieferte uns die Feststellung der Thatsache, dass diesem Nitroaminophenol gerade die von seinen Entdeckern für wenig wahrscheinlich gehaltene Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 4 : 6$ zukommt. Der Beweis für diese Behauptung wird in einer anderen Abhandlung mitgetheilt werden. Es liegt also hier ein Derivat des *p*-Aminophenols vor, welches natürlich zur Oxazonbildung mit Oxychinonen unfähig ist.

[1]) Diese Berichte **27**, 196.

Die Condensation mit Oxynaphtochinon wurde nach dem beschriebenen Verfahren in 80-procentiger Essigsäure ausgeführt; das hierbei erhaltene Anilid wird bereits durch kalte Sodalösung in seine Componenten gespalten. Es krystallisirt aus Eisessig in hellrothen Blättchen, welche jedoch noch nicht weiter untersucht worden sind. Die Versuche zur Constitutionsbestimmung des aus Phenonaphtoxazon und Salpetersäure erhaltenen Nitroderivates sollen fortgesetzt werden.

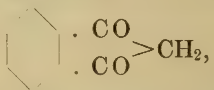
Genf, Universitätslaboratorium, 12. August 1897.

---

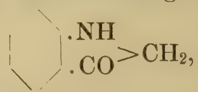
391. St. v. Kostanecki und L. Łączkowski: Ueber Monooxybenzalindandione.

(Eingegangen am 15. August.)

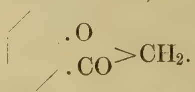
Mit dem Namen Carbindogenide hat vor Kurzem der Eine von uns[1]) solche Farbstoffe bezeichnet, die sich vom Indandion,



in analoger Weise ableiten wie die Indogenide vom Pseudoindoxyl,



und die Oxindogenide vom Cumaranon,



In den Carbindogeniden würde hiernach das von W. Wislicenus und Kötzle[2]) beschriebene Benzalindandion zu zählen sein, sowie dessen beizenziehender Abkömmling, das von dem Einen von uns in der erwähnten Mittheilung näher charakterisirte 3′4′-Dioxybenzalindandion, ferner das ebenfalls von Wislicenus und Kötzle erhaltene Anhydrodiindandion (Anhydrobisdiketohydrinden),

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C:C<{}^{C_6H_4}_{CH_2}>CO,$$

das in seiner Structur eine gewisse, wenn auch keine vollständige Analogie mit dem Indirubin, $C_6H_4<{}^{NH}_{CO}>C:C<{}^{C_6H_4}_{CO}>NH$, besitzt, und schliesslich der Indigo der Indenreihe, das von Kaufmann[3]) dargestellte Diphtalyläthen, $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C:C<{}^{CO}_{CO}>C_6H_4$.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1183.
[2]) Diese Berichte 30, 386.
[3]) Lieb. Ann. 252, 72.

Die weitere Erforschung der Carbindogenide erschien uns von manchem Gesichtspunkte aus von Interesse. Es ist sogar merkwürdig, das das Indandion, trotz seines chromogenen Charakters und seiner leichten Zugänglichkeit, so lange nach seiner Entdeckung für den Aufbau von Farbstoffen nicht benutzt wurde und erst vor einem Jahre von dem Einen von uns[1]) und später von Kaufmann[2]) als Baustein zu Farbstoffsynthesen verwerthet wurde.

Zur weiteren Charakteristik des Benzalindandions, das uns, wie früher bereits hervorgehoben, wegen seiner Beziehung zum Anthrachinon, sowie zu dem Benzalcumaranon[3]), dem Chromogen eines im hiesigen Laboratorium ausführlich studirten Oxindogenids (des 3'4'-Dioxybenzalcumaranons) besonders interessirte, haben wir noch die Monooxybenzalindandione dargestellt. Dieselben können durch Einwirkung der drei isomeren Oxybenzaldehyde auf das Indandion erhalten werden. Die Paarung des *m*- und des *p*-Oxybenzaldehyds findet unter denselben Bedingungen statt, wie sie bei der Paarung des Protocatechualdehyds mit dem Indandion gewählt wurden. Der Salicylaldehyd verlangt dagegen besondere Vorsichtsmaassregeln, die erst nach mehreren Versuchen festgestellt werden konnten.

2'-Oxybenzalindandion, $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4(\overset{(2)}{O}H)$.

Molekulare Mengen von Salicylaldehyd und Indandion werden in einem Kölbchen in einem auf 100° vorgewärmten Oelbad sehr kurze Zeit bis zum Eintritt der Reaction erwärmt. Man überlässt alsdann die dickflüssige Masse sich selbst und krystallisirt den nach 24 Stunden erstarrten Kolbeninhalt aus Eisessig um. Man erhält so rosettenförmig gruppirte, orangerothe Prismen mit violettem Flächenschimmer, die sich bei 196° unter Gasentwickelung zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_3$.

Procente:	C 76.80,	H 4.00.
Gef. »	» 76.38, 76.56,	» 4.18, 4.13.

In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, färben sich die Kryställchen dunkelroth; die Lösung erscheint gelb gefärbt. Von Alkalien wird das 2'-Oxybenzalindandon mit fuchsinrother Farbe aufgenommen, die aber wenig beständig ist und schon nach kurzem Stehen in röthlichgelb umschlägt.

---

[1]) Chem.-Ztg. **1896**, 947.

[2]) loc. cit.

[3]) Die Verbindung ist inzwischen von Friedländer und Neudörfer (diese Berichte **30**, 1077) erhalten, jedoch als Flavon formulirt worden.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wurde das Acetyl-2'-oxybenzalindandion,

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:\overset{(1)}{CH}.C_6H_4(O.\overset{(2)}{CO}.CH_3),$$

erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in rosettenförmig gruppirten, gelben Nadeln, die bei 124—125° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}O_4$.

	Procente:	C 73.97,	H 4.11.
Gef.	»	» 73.51,	» 4.27.

Da alle Oxybenzalindandione gegen Alkalien sehr wenig beständig sind, wodurch sie sich von den in alkalischen Lösungen so beständigen Oxybenzalcumaranonen recht charakteristisch unterscheiden, so haben wir, um doch zu dem Aethyläther des obigen Farbstoffs zu gelangen, ihn durch Paarung des Aethylsalicylaldehyds mit Indandion dargestellt.

2'-Aethoxybenzalindandion, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:\overset{(1)}{CH}.C_6H_4(\overset{(2)}{OC_2H_5})$.

Das Gemisch der beiden Componenten wird etwa 5 Minuten auf 110° erhitzt und die erkaltete Schmelze aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen langen, gelben Nadeln wandeln sich bei längerem Stehen in kleine, gelbe Kryställchen, anscheinend Rhomboëder, um. Der Schmelzpunkt der beiden Modificationen ist derselbe; er liegt bei 135°. Von concentrirter Schwefelsäure wird das 2'-Aethoxybenzalindandion mit rother Farbe gelöst.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$.

	Procente:	C 77.70,	H 5.04.
Gef.	»	» 77.89,	» 5.25.

3'-Oxybenzalindandion, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:\overset{(1)}{CH}.C_6H_4(\overset{(3)}{OH})$.

Um das Carbindogenid des *m*-Oxybenzaldehyds zu erhalten, erhitzt man ein inniges Gemisch molekularer Mengen von Aldehyd und Indandion allmählich auf 110°. Es entweicht lebhaft Wasser, und die Schmelze wird fest. Man löst nun die gelbbraune Masse in Phenol-Alkohol oder in Eisessig auf und erhält gelbe Blättchen, die bei 222° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth färben, während die Lösung gelb gefärbt erscheint.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_3$.

	Procente:	C 76.80,	H 4.00.
Gef.	»	» 76.50,	» 3.91.

In Alkalien löst sich diese Verbindung mit gelber Farbe auf; beim Erwärmen tritt Spaltung ein.

Das Acetyl-3'-oxybenzalindandion, $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4(O.\overset{(3)}{C}OCH_3)$, krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 140°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}O_4$.

Procente: C 73.97, H 4.11.

Gef. » » 73.70, » 4.34.

3'-Aethoxybenzalindandion, $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4(\overset{(3)}{O}C_2H_5)$.

Diese Verbindung wird durch Condensation des *m*-Aethoxybenzaldehyds mit Indandion dargestellt; durch Aethylirung der hydroxylirten Verbindung lässt sie sich nicht erhalten. Man steigert die Temperatur langsam auf 110° und kocht nach dem Erkalten die krystallinisch erstarrte, gelbe Schmelze mit Alkohol aus, in welchem der Körper ziemlich schwer löslich ist. Die beim Erkalten sich ausscheidenden, schwach gelben Täfelchen schmelzen bei 131—132° und werden von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$.

Procente: C 77.70, H 5.04.

Gef. » » 77.56, » 5.29.

4'-Oxybenzalindandion, $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4(\overset{(4)}{O}H)$.

Dieser Körper wurde nach dem gleichen Verfahren, das bei der Darstellung des 3'-Oxybenzalindandions angegeben worden ist, gewonnen. Er krystallisirt aus Pyridin-Alkohol oder aus Phenol-Alkohol in gelben Nädelchen. Aus Eisessig hingegen werden sehr schöne, orangegelbe, glänzende Nadeln erhalten, die auch nach dem Trocknen bei 100° ihren Glanz bewahren. Wäscht man sie jedoch auf dem Filter mit Alkohol, so verwandeln sie sich in ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_3$.

Procente: C 76.80, H 4.00.

Gef. » » 76.84, » 3.96.

Das 4'-Oxybenzalindandion schmilzt bei 239° und färbt sich mit Alkalien orange, mit concentrirter Schwefelsäure gelblich roth.

Acetyl-4'-Oxybenzalindandion,

$C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4(O.\overset{(4)}{C}OCH_3)$.

Aus Eisessig-Alkohol werden voluminöse, feine, rosettenförmig gruppirte, schwach gelbe Nädelchen erhalten, die bei 162° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}O_4$.

Procente: C 73.97, H 4.11.

Gef. » » 73.59, » 4.06.

Das 4'-Aethoxybenzalindandion, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4(O\overset{(4)}{C}_2H_5)$, wird ebenfalls ganz analog dem 3'-Aethoxybenzalindandion dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in voluminösen, verfilzten, gelben Nädelchen vom Schmp. 139°. Ihre Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure ist gelblich roth.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$.

Procente: C 77.70, H 5.04.

Gef. » » 77.86, » 4.90.

Von anderen Aldehyden haben wir noch das Furol und den Zimmtaldehyd mit Indandion gepaart.

Furalindandion, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_4H_3O$. Zu seiner Darstellung werden die Componenten einige Minuten auf 100—105° erhitzt.

Es krystallisirt aus Pyridin-Alkohol in grünlich gefärbten, glänzenden Nadeln. Schmp. 203°. Von conc. Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8O_3$.

Procente: C 75.04, H 3.57.

Gef. » » 75.16, » 3.32.

Cinnamylidenindandion, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.CH:CH.C_6H_5$. Bei der Paarung von Zimmtaldehyd mit Indandion wird das Gemisch der beiden Substanzen 10 Minuten lang auf 110° erwärmt und alsdann die Schmelze 12 Stunden stehen gelassen. Das erhaltene Cinnamylidenindandion krystallisirt aus Alkohol in orange gefärbten, langen Nadeln, die sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen und bei 150—151° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}O_2$.

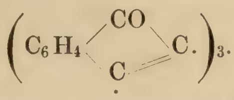
Procente: C 83.07, H 4.61.

Gef. » » 82.73, » 4.78.

Alle die oben beschriebenen Condensationen verlaufen glatt. Für die Erlangung guter Ausbeute ist Bedingung, dass man für innige Mischung der Componenten sorgt. Unterlässt man das, so tritt als Nebenproduct ein gelber, in Alkali unlöslicher und erst über 360° schmelzender Körper auf, der, wie wir festgestellt haben, sich aus dem Indandion allein beim Erhitzten auf 120° bildet.

Verhalten des Indandions beim Erhitzen.

W. Wislicenus und Kötzle[1]) geben an, dass das Indandion beim Erhitzen auf 120°—125° in das Anhydrodiindandion, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{C_6H_4}_{CH_2}>CO$, übergeht. Da aber das Anhydrodiindandion in Alkali mit violetrother Farbe löslich ist und unser zuerst als Nebenproduct in sehr kleinen Mengen beobachteter Körper in Alkali unlöslich war, so haben wir den Versuch wiederholt. Wir haben das Indandion 12—24 Stunden lang auf 120—125° erhitzt. Die erhaltene harte Schmelze wurde nun so lange mit Alkali ausgezogen, bis das alkalische Filtrat farblos erschien. Die alkalische Lösung enthielt das Anhydrodiindandion, während auf dem Filter ein gelber Körper in durchaus nicht unbeträchtlicher Menge zurück blieb.

Tribenzoylenbenzol, 

Der in Alkali unlösliche Rückstand ist schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, kann aber aus Phenol-Alkohol, Pyridin oder auch aus Benzol umkrystallisirt werden. Die langen, dünnen, glänzenden, gelben Nadeln schmelzen erst über 360° und färben sich mit concentrirter Schwefelsäure orange.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{12}O_3$.

Procente: C 84.37, H 3.12.

Gef. » » 84.06, 84.08, 84.36, » 3.28, 3.22, 3.16.

Ein Condensationsproduct von derselben Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften haben Wislicenus und Reitzenstein[2]) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Anhydrodiindandion erhalten, nur geben sie an, dass der Körper roth gefärbt ist. Wir haben diesen Versuch wiederholt und die Angaben der genannten Herren bestätigt gefunden, indem auch wir ein rothes Condensationsproduct erhielten, das aus Benzol in roth gefärbten Nadeln krystallisirte. Indessen ist die rothe Farbe dieser Verbindung nicht eigenthümlich; durch einmaliges Umkrystallisiren aus Pyridin wird der Körper gelb und krystallisirt alsdann auch aus Benzol in rein gelben Nadeln, genau ebenso, wie das oben beschriebene Product.

Die Eigenschaften dieses Condensationsproductes lassen wohl keinen Zweifel übrig, dass dasselbe identisch ist mit dem zuerst von Gabriel und Michael[3]), dann von Liebermann und Bergami[4]) beschriebenen Tribenzoylenbenzol (Truxenchinon), welches aus

[1]) Liebig's Annalen **252**, 72.

[2]) Liebig's Annalen **277**, 362.

[3]) Diese Berichte **10**, 1557.

[4]) Diese Berichte **23**, 318.

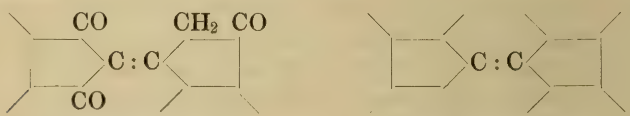
dem Indandion, in ähnlicher Weise wie Triphenylbenzol aus Acetophenon und Truxen, $\left(C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{C}\rangle C.\right)_3$, aus Indanon, $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH_2$ [1]), entstanden ist:

$$3\,C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH_2 - 3\,H_2O = \left(C_6H_4\langle{}^{CO}_{C}\rangle C.\right)_3.$$

Das Anhydrodiindandion ist eine für die Theorie der Farbstoffe sehr wichtige Verbindung.

Seine violetrothe, alkalische Lösung erinnert — nicht nur entfernt[1]) — an Cochenille. Ferner ist uns die Farben-Beständigkeit der alkalischen Lösung von diesem Gesichtspunkte aus aufgefallen; indessen scheint es uns, trotz der schönen Arbeiten über den Cochenillefarbstoff von v. Miller und Rohde[2]) und von Liebermann und Voswinckel[3]) bis jetzt noch ein ziemlich schwieriges Problem zu sein, eine Structurformel für diesen Farbstoff aufzustellen[4]).

Der stark chromogene Charakter des Anhydrodiindandions erscheint vielleicht nicht so merkwürdig, wenn man bedenkt, dass wir in diesem Körper ähnliche Ringverkettungen finden, wie sie in dem rothen Kohlenwasserstoff, dem Dibiphenylenäthen[5]), $^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C:C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}$, vorkommen.



Anhydrodiindandion. Dibiphenylenäthen.

Wir setzen unsere Untersuchung der Carbindogenide fort und gedenken auch das Indanon, welches nach Kipping[6]) mit Aldehyden zu reagiren im Stande ist, in den Kreis unserer Versuche zu ziehen.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Hausmann, diese Berichte 22, 2022.

[2]) Diese Berichte 26, 2647. [3]) Diese Berichte 30, 1731.

[4]) Es sei nur darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit vorliegt, der Cochenillefarbstoff könnte ein Carbindogenid sein, das sich von einem Indandion mit reducirtem Benzolkerne ableiten liesse.

[5]) De la Harpe und van Dorp, diese Berichte 8, 1049, Graebe 25, 3146.

[6]) Journ. chem. Soc. 65, 428.

392. Rudolph Fittig: Einwirkung von Säureanhydriden auf Säuren und deren Salze. Bildung von Ketodilactonen, Ketonsäuren und Ketonen.

(Eingegangen am 11. August.)

Um zweibasische Lactonsäuren zu erhalten, welche bis jetzt wenig bekannt sind, veranlasste ich Hrn. Wilh. Sternberg, Benzaldehyd auf tricarballylsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, in der gleichen Weise wie bei der Synthese der Paraconsäuren, einwirken zu lassen. Bei 120—130° fand Reaction statt, aber diese verlief unter Kohlensäureentwickelung und in ganz anderer Weise, als wir erwartet hatten. Aus dem Product liess sich ein schön krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$ abscheiden, der in Wasser unlöslich, in warmer verdünnter Essigsäure aber löslich war. In Aether war er nur sehr wenig, in Chloroform leicht löslich und krystallisirte aus der letzteren Lösung auf Zusatz von etwas Ligroïn in glänzenden Blättchen, welche bei 160° schmolzen. Die Verbindung ist neutral, in kohlensaurem Natrium unlöslich, giebt aber, mit Basen gekocht, Salze einer um ein Molekül Wasser reicheren zweibasischen Säure $C_{14}H_{14}O_5$, die wenig beständig ist und sich leicht wieder in den neutralen Körper zurückverwandelt.

Es war zunächst ganz unverständlich, wie aus Benzaldehyd und Tricarballylsäure, die zusammen nur 13 Kohlenstoffatome haben, sich ein Körper mit C_{14} bilden kann.

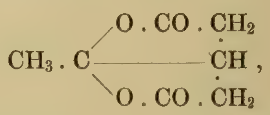
Als Hr. Ernst Roth darauf die gleiche Reaction mit Valeraldehyd, anstatt des Benzaldehyds, ausführte, erhielt er eine ähnliche, auch in Aether wenig, in Chloroform leicht lösliche Verbindung $C_7H_8O_4$, die bei 98° schmolz, ebenfalls neutral war und, mit Basen gekocht, gut charakterisirte Salze einer zweibasischen Säure $C_7H_{10}O_5$ lieferte.

Die gleiche Verbindung $C_7H_8O_4$ erhielt Hr. Tom Guthrie, als er die Reaction mit Oenanthol ausführte. Dadurch war bewiesen, dass bei der Bildung dieses Körpers die Aldehyde überhaupt nicht betheiligt sind, und in der That erhielten wir ihn in guter Ausbeute, als ein Gemenge von gleichen Molekülen trocknen tricarballylsauren Natriums und Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 120—130° erhitzt wurde, ja weitere Versuche zeigten, dass er auch aus freier Tricarballylsäure und Essigsäureanhydrid unter den gleichen Versuchsbedingungen entsteht, wenn auch in geringerer Ausbeute.

In der nämlichen Weise erhielt Hr. Guthrie bei Anwendung von Buttersäureanhydrid die homologe Verbindung $C_9H_{12}O_4$, welche der mit Essigsäureanhydrid bereiteten sehr ähnlich ist, aber schon bei 55° schmilzt.

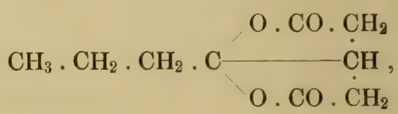
Es ist bemerkenswerth, dass diese Körper, auch wenn tricarballylsaures Natrium angewandt wird, nicht in Form der Natriumsalze der ihnen entsprechenden zweibasischen Säuren, sondern direct fertig gebildet werden, denn sie gehen beim Ausziehen der Reactionsmasse mit warmem Chloroform in dieses über und krystallisiren daraus auf Zusatz von Ligroïn aus.

Die Verbindung $C_7H_8O_4$ ist verschieden von dem von Volhard entdeckten, gleich zusammengesetzten Ketodilacton der Hydrochelidonsäure[1]), besitzt aber analoge chemische Eigenschaften, nur ist die aus unserer Verbindung entstehende zweibasische Säure viel weniger beständig, als die Hydrochelidonsäure; sie geht schon im Vacuum wieder in das Lacton über. Augenscheinlich ist unser Lacton aber identisch mit dem vor einigen Monaten von Emery[2]) beschriebenen Ketodilacton

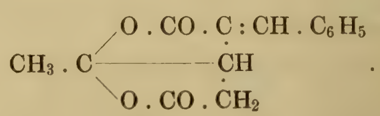


wenngleich unsere Beobachtungen nicht in allen Punkten mit den Angaben von Emery übereinstimmen. Die Abweichungen sind aber nicht grösser, als man gewohnt ist, sie zu finden, wenn zwei Chemiker über denselben Körper arbeiten, und nachdem wir die Salze und auch die Anilinverbindung untersucht haben, halte ich die Identität für zweifellos.

Die mit Buttersäureanhydrid gewonnene Verbindung ist das Ketodilacton



und der bei Gegenwart von Benzaldehyd gebildete Körper $C_{14}H_{12}O_4$ ist ein einfaches Condensationsproduct des Ketodilactons $C_7H_8O_4$ mit Benzaldehyd, also



Wenn man sich über diese sehr interessante Bildung der Ketodilactone Rechenschaft zu geben versucht, so ist die einfachste Annahme, dass der chemische Vorgang nach den Gleichungen

[1]) Ann. d. Chem. 253, 206; 267, 48.
[2]) Ann. d. Chem. 295, 94.

$$\begin{array}{l}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{array}\!\!>O + \begin{array}{l}CH_2.CO.OH\\CH.CO.OH\\CH_2.CO.OH\end{array} - CH_3.CO.OH = CH_3.CO.\begin{array}{l}CH_2.CO.OH\\C.CO.OH\\CH_2.CO.OH\end{array}$$

$$= CH_3.CO.\begin{array}{l}CH_2.CO.OH\\CH\\CH_2.CO.OH\end{array} + CO_2$$

stattfinde, dass also bei der Einwirkung des Anhydrids das Wasserstoffatom der CH-Gruppe in der Tricarballylsäure durch ein Säureradical ersetzt wird. Die so gebildete dreibasische β-Ketonsäure spaltet selbstverständlich unter den Versuchsbedingungen Kohlensäure ab — sie ist ja eine zweifach substituirte Acetessigsäure —, und die zweibasische Ketonsäure geht unter Wasserabspaltung in das Ketodilacton über, ein Vorgang, der, wie oben bemerkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator stattfindet.

Diese einfache Erklärung des Processes erschien mir zunächst etwas unwahrscheinlich, weil der Vorgang, dass bei der Einwirkung von Säureanhydriden Wasserstoff am Kohlenstoff fast mit derselben Leichtigkeit, wie bei der Esterbildung, durch Säureradicale ausgetauscht wird, so viel ich weiss, bisher niemals beobachtet worden ist. In der That lässt sich der Vorgang auch noch in anderer Weise und zwar ebenso erklären, wie Volhard es bei der Bildung seines Ketodilactons thut. Man kann annehmen, dass sich zunächst ein gemischtes Säureanhydrid bildet, aus welchem dann durch Wasserabspaltung und Wasseranlagerung die zweibasische Ketonsäure resp. deren Dilacton entsteht.

$$\begin{array}{l}CH_2.CO.OH\\CH.CO.OH\\CH_2.CO.OH\end{array} + \begin{array}{l}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{array}\!\!>O - CH_3.CO.OH = \begin{array}{l}CH_2.CO.OH\\CH.CO\text{———}\\ \;|\quad CH_3.CO\\CH_2.CO.OH\end{array}\!\!>O$$

$$= \begin{array}{l}CH_2.CO.OH\\CH.C\text{—}O\\ \;|\qquad CH.CO\\CH_2.CO.OH\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}CH_2.CO.OH\\CH.CO.CH_3\\CH_2.CO.OH\end{array} + CO_2.$$

Welche von diesen beiden Erklärungsweisen die richtige ist, musste sich entscheiden lassen, wenn man statt der Fettsäureanhydride Benzoësäureanhydrid auf die Tricarballylsäure einwirken liess, weil dann der Vorgang nach dem zweiten Schema nicht stattfinden konnte.

Erwärmt man 1 Th. gepulverter Tricarballylsäure mit 1.8 Th. Benzoësäure-Anhydrid in einer weiten Proberöhre im Paraffinbad, so löst sich bei ungefähr 140° die Säure in dem geschmolzenen An-

hydrid auf, und bei 150° beginnt unter schwacher Färbung der Flüssigkeit eine langsame Kohlensäure-Entwickelung, welche, wenn man die Temperatur des Bades auf 150—160° hält, 5—6 Stunden gleichmässig fortdauert. Beim nachherigen Lösen der Masse in Chloroform und Zusatz von Ligroïn erhält man eine kleine Menge (der Versuch wurde bisher nur mit 1 g Tricarballylsäure ausgeführt) einer sehr schön krystallisirenden, bei 137° ohne Zersetzung schmelzenden Verbindung, welche man, schon bei niedrigerer Temperatur, bequemer und in besserer Ausbeute aus trocknem tricarballylsaurem Natrium und Benzoësäure-Anhydrid bei 120—130° gewinnt. Sie ist, wie die anderen Ketolactone, fertig gebildet in der Reactionsmasse enthalten und lässt sich dieser mit Chloroform entziehen. Die Analyse bewies, dass dieser schöne und leicht rein darstellbare Körper die den obigen Ketodilactonen entsprechende Verbindung:

$$C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5.C\begin{cases} O.CO.CH_2 \\ \text{———} CH \\ O.CO.CH_2 \end{cases}$$

ist. Dadurch ist bewiesen, dass das eine Wasserstoffatom der Tricarballylsäure direct durch Säureradicale ersetzbar ist.

Aber diese Reaction ist nicht auf die Tricarballylsäure beschränkt, sie scheint vielmehr eine ganz allgemeine zu sein. Vorläufige Versuche zeigten mir, dass sie auch bei der Bernsteinsäure stattfindet. Auf die freie Bernsteinsäure wirkt das Essigsäure-Anhydrid bei seinem Siedepunkt nur äusserst langsam ein, aber nach 4—5-stündigem Kochen am Rückflusskühler liess sich doch aus der Masse eine freilich sehr kleine Menge einer flüssigen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure isoliren, welche ein in heissem Alkohol leicht lösliches, daraus krystallisirendes Calciumsalz gab und auch sonst die allgemeinen Eigenschaften der Lävulinsäure besitzt, deren Bildung ganz der obigen Reaction entsprechen würde:

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!>\!O + \begin{matrix} CH_2.CO.OH \\ \dot{C}H_2.CO.OH \end{matrix} - CH_3.CO.OH$$

$$= \begin{matrix} CH_3.CO.CH\;.CO.OH \\ \dot{C}H_2.CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.CO.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CO.OH \end{matrix} + CO_2.$$

Ganz überraschend aber ist die Einwirkung des Essigsäure-Anhydrids auf trocknes bernsteinsaures Natrium. Erwärmt man das Gemenge im Paraffinbad auf 130°, so beginnt bald eine lebhafte Kohlensäure-Entwickelung, die Masse schwillt auf, färbt sich tief schwarz und verkohlt, auch wenn man die Temperatur constant bei 130° hält, nach einiger Zeit fast ganz. Beim nachherigen Auslaugen mit Wasser erhält man ganze Filtra voll Kohle, aber nur sehr wenig

Reactionsproduct. Bei niedrigerer Temperatur, im siedenden Wasserbad, findet die Reaction langsamer statt; in den ersten Stunden bemerkt man nichts, dann aber tritt auch Kohlensäure-Entwickelung und zu gleicher Zeit Dunkelfärbung ein, und nach 12-stündigem Erwärmen ist die Masse ganz schwarz. In allen diesen Fällen konnte ich aus den Reactionsmassen eine immer sehr kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure isoliren, welche ich für Lävulinsäure halte, da auch die Analyse des Calciumsalzes Zahlen gab, welche annähernd für lävulinsaures Calcium passen. Da meine Versuche bisher aber nur Orientirungsversuche waren, bei ihnen die Reaction, sobald sie einmal begonnen hatte, gleich weiter und zu weit gegangen ist und ich bis jetzt immer nur geringe Mengen des Productes erhielt, möchte ich im Augenblick mich noch nicht mit aller Bestimmtheit über die Natur desselben äussern. Ich werde in der nächsten Zeit die Sache eingehend studiren.

Auf die Salze anderer, besonders ungesättigter zweibasischer Säuren wirkt das Essigsäure-Anhydrid noch viel energischer ein. Uebergiesst man z. B. trocknes itaconsaures Natrium bei gewöhnlicher Temperatur mit 1—2 Mol. Essigsäure-Anhydrid, so tritt nach wenig Augenblicken unter Freiwerden von viel Wärme eine heftige Reaction ein, bei der die ganze Masse verkohlt; ja selbst beim Abkühlen mit Eiswasser bildet sich eine tiefschwarze Masse.

Das sind für mich ausserordentlich überraschende Vorgänge, die aufzuklären ich versuchen werde.

Nach diesen Erfahrungen theile ich nicht mehr die Ansicht meines Freundes Volhard über die Bildung der Hydrochelidonsäure resp. ihres Ketodilactons beim Erhitzen von Bernsteinsäure, ich glaube nicht, dass die Gleichungen für die Bildung der Oxetone aus den Lactonen, welche ich Schritt für Schritt verfolgt habe, auch »die Entstehungsgeschichte des Dilactons aus Bernsteinsäure-Anhydrid erzählen«[1]), ich glaube, dass die Sache ausserordentlich viel einfacher ist und die Hydrochelidonsäure durch Einwirkung von 1 Mol. Bernsteinsäure-Anhydrid auf 1 Mol. Bernsteinsäure, den obigen Reactionen entsprechend, entstanden ist

$$\begin{array}{lcl} HO.CO.CH_2.CH_2.CO.OH & & HO.CO.\dot{C}H.CH_2.CO.OH \\ \quad CO.O.CO & = & CO.OH \quad \dot{C}O \\ + \; \dot{C}H_2 — \dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2 —— \dot{C}H_2 \end{array} .$$

Da die Hydrochelidonsäure beim Erhitzen in das Ketodilacton übergeht, muss natürlich dieses entstehen.

---

[1]) Volhard, Liebig's Ann. 267, 95.

Wenn diese Reaction der Säure-Anhydride auf die Säuren und deren Salze aber eine allgemeine ist, so sollte sie auch bei den Fettsäuren statthaben und nach dem Schema:

$$(CH_3CO)_2O + CH_3.CO.OH = CH_3.CO.CH_2.CO.OH + CH_3.CO.OH$$

verlaufen. Anstatt der Acetessigsäure und der homologen β-Ketonsäuren müssten aber selbstverständlich die entsprechenden Ketone auftreten. Dass das wirklich der Fall ist, haben die wichtigen und interessanten Versuche von Perkin sen.[1]) schon vor 10 Jahren bewiesen. Ich glaube, dass diese Thatsachen erst jetzt im klaren Lichte erscheinen und durch meine Versuche in viel einfacherer Weise erklärt werden, als es von Perkin versucht worden ist.

Auch die Bildung der Ketone nach Kipping[2]) durch Eintragen von Phosphorsäure-Anhydrid in die erhitzten Fettsäuren ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass zunächst Säure-Anhydride entstehen und diese auf die Säuren einwirken. Sie wäre dann ein vollständiges Analogon der Volhard'schen Reaction.

Ich werde das weite Gebiet, welches die oben beschriebenen Versuche und Anschauungen eröffnen, mit meinen Schülern in der nächsten Zeit nach verschiedenen Richtungen durchforschen, aber dasselbe ist zu umfassend, als dass es in meiner Absicht liegen könnte, es für mich zu monopolisiren.

Strassburg, den 8. August 1897.

---

393. P. Friedlaender und L. C. Schnell: Ueber einige Ketone der Phloroglucinreihe. (Untersuchungen über Flavonderivate VII)[3]).

(Eingegangen am 13. August.)

In einer Reihe früherer Abhandlungen wurden Verbindungen beschrieben, welche aus in der Seitenkette chlorirten resp. bromirten *o*-Oxyacetophenonen dargestellt waren und als muthmaassliche Flavonderivate mit gewissen natürlichen gelben Farbstoffen in Zusammenhang gebracht wurden.

Letztere enthalten nun in fast allen Fällen das Molekül des Phloroglucins, während die synthetisch dargestellten Verbindungen sich vom Pyrogallol, Resorcin und Phenol ableiten. Sowohl zur Bestätigung unserer Ansicht, wie um eventuell zu einer ersten Synthese eines natürlichen gelben Farbstoffes zu gelangen, schien es uns dringend

---

[1]) J. chem. soc. 1886, 317.

[2]) J. chem. soc. 1890, 532 u. 980; 1893, 452.

[3]) Diese Berichte **30**, 1077, 1466.

wünschenswerth, die Reaction auch auf das Phloroglucin auszudehnen. Es kam zu diesem Zwecke darauf an, das noch nicht beschriebene symmetrische Trioxyacetophenon darzustellen, dasselbe in der Seitenkette zu bromiren und mit Aldehyden zu condensiren. Bei Verwendung von Benzaldehyd konnte man erwarten, hierbei eventuell zum Chrysin zu gelangen.

Die Darstellung des symmetrischen Trioxyacetophenons aus Phloroglucin mittels der Nencki'schen Reaction (Eisessig mit Chlorzink) ergab uns kein positives Resultat. Es bilden sich neben erheblichen Mengen von Phloroglucid amorphe, gelblichbraune Condensationsproducte.

Wir versuchten deshalb das Resultat auf einem Umwege zu erreichen. Nach den Erfahrungen von Gattermann ist die Friedel-Crafts'sche Reaction auch auf Phenoläther anwendbar. Man konnte deshalb erwarten, aus Phloroglucintrimethyläther, Aluminiumchlorid und Acetylchlorid ein Trimethoxyacetophenon zu erhalten. Dieselbe Reaction ist von R. Sommer[1]) auch auf Chloracetylchlorid und Phenoläther ausgedehnt und ganz neuerdings auch von Kunkel[2]) mit Erfolg angewendet worden Wenn es gelang, das so darstellbare Trimethoxy-Acetophenon und -Phenacylchlorid zu verseifen, konnte man zu den genannten Körpern gelangen.

Die erste Erwartung konnten wir experimentell bestätigen, die zweite nur zum Theil. Es gelang die Darstellung des weiter unten beschriebenen Trimethoxy-Acetophenons resp. -Phenacylchlorids in leidlicher Ausbeute, dagegen konnten wir aus diesen Verbindungen nur eine Methylgruppe abspalten und zwar durch Erwärmen mit überschüssigem Aluminiumchlorid nach einem von Gattermann[3]) beobachteten Vorgang.

Beide Reactionen lassen sich in eine Phase zusammenziehen. Wir konnten aus Trimethylphloroglucin, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid direct Dimethoxy-*o*-oxy-acetophenonchlorid erhalten, welches dann in erwarteter Weise mit Aldehyden reagirte. Dagegen ergaben die üblichen Reagentien kein brauchbares Resultat zur Entfernung der beiden noch vorhandenen Methylgruppen. Wie Hr. Steiner im hiesigen Laboratorium fand, lässt sich in derselben Weise aus *p*-Kresoläther, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid Methyl-*o*-oxy-phenacylchlorid darstellen.

Die Darstellung von Trimethylphloroglucin nach Will[4]) aus Phloroglucin ergab zunächst keine befriedigende Ausbeute, und wir hätten diese Arbeit angesichts der Kostspieligkeit des Ausgangs-

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1896.
[2]) Diese Berichte 30, 1713. [3]) Diese Berichte **25**, 3531.
[4]) Diese Berichte **21**, 603.

materials nicht durchführen können, wenn uns nicht die Firma E. Merck in Darmstadt mit bekannter Liberalität eine grössere Menge von Leucotin (Cotorindenrückstände) zur Verfügung gestellt hätte, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Die Rückstände, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge von Hydro- und Proto-Cotoin bestanden, wurden zunächst durch 4- bis 5-stündiges Kochen mit 0.85 Th. Jodmethyl und 0.24 Th. Aetznatron in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler vollständig methylirt und das entstandene alkaliunlösliche Reactionsproduct in Portionen von 30—50 g mit der dreifachen Menge gepulverten Aetznatrons aus eisernen Retorten destillirt (vergl. Hesse und Jobst, Ann. d. Chem. **199**, 54, Ciamician und Silber, Berichte **25**, 1123). Die Ausbeute an Trimethylphloroglucin, das zweckmässig durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird, betrug hierbei ca. 20—25 pCt. Die Verbindung krystallisirt namentlich aus Petroläther in prachtvollen centimeterlangen Säulen. Schmp. 52°.

Di- und Trimethylphloroacetophenon.

Trimethylphloroglucin wurde in ca. 15 Th. leichten Petroläthers gelöst, etwas mehr, als die berechnete Menge Acetylchlorid zugesetzt und allmählich unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad Aluminiumchlorid eingetragen. Sobald eine Probe der Petrolätherlösung beim Verdunsten keine Krystalle des Trimethylphloroglucins mehr zurücklässt, ist die Reaction beendet. Der Petroläther wurde von der rothbraunen halbflüssigen Aluminiumchloridverbindung abgegossen, letztere mit Petroläther gewaschen und mit Eiswasser zersetzt. Das Reactionsproduct wird nach kurzem Stehen fest; durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird etwas alkalilöslicher Dimethyläther extrahirt, darauf der Rückstand aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. Fast farblose, lange, gestreifte Prismen oder Säulen vom Schmp. 97—98°, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(OCH_3)_3COCH_3$.

Procente: C 62.85, H 6.66.

Gef. » » 62.76, » 7.08.

Der oben erwähnte Dimethyläther wird zum Hauptproduct, wenn man nach beendigter Reaction und Abgiessen des Petroläthers noch weiteres Aluminiumchlorid zusetzt und ca. 1 Stunde gelinde erwärmt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen, die nicht ganz scharf bei 85—88° schmelzen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief violet.

Analyse: Ber. für $C_6H_2OH(OCH_3)_2COCH_3$.

Procente: C 61.22, H 6.12.

Gef. » » 61.18, » 6.18.

Dimethylphloroacetophenonchlorid (Dimethoxy-oxy-phenacylchlorid).

5 g Trimethylphloroglucin wurden in Ligroïn gelöst, mit der gleichen Menge frisch destillirten Chloracetylchlorids versetzt und auf dem Wasserbade 7 g Aluminiumchlorid allmählich zugegeben. Wenn in dem Ligroïn kein Trimethylphloroglucin mehr enthalten war, wurde dasselbe abgegossen und der Rückstand noch eine Stunde mit 3 g Aluminiumchlorid erwärmt. Das mit Wasser zersetzte Reactionsproduct besteht aus einem Gemisch verschiedener Körper. Beim Verreiben mit kaltem Alkohol geht ein grosser Theil mit braunrother Farbe in Lösung, aus der sich beim Stehen resp. Verdunsten farblose, nicht näher untersuchte Krystalle vom Schmp. ca. 115—120° abscheiden. Daneben ist in beträchtlicher Menge ein mit Wasserdampf flüchtiges, sich an der Luft färbendes Oel vorhanden, das die Augen- und Nasenschleimhäute sehr heftig angreift, vermuthlich Trimethylphloroacetophenonchlorid.

Die in Alkohol schwer lösliche Substanz (ca. 1 g) wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen, feinen Nadeln vom constanten Schmp. 142—144° rein erhalten. Analyse und Eigenschaften lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass in ihr Dimethylphloroacetophenonchlorid vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(OH)(OCH_3)_2.COCH_2Cl$.

Procente: Cl 15.4, OCH_3 26.9.

Gef. » » 15.96, » 24.6, 24.9.

Hinsichtlich der Methoxylbestimmung möchten wir bemerken, dass nach den Erfahrungen von Herzig Phloroglucinderivate keine ganz scharfen Resultate liefern.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violet gefärbt.

Dimethoxyketocumaran.

Die Darstellung dieser Verbindung durch Abspaltung von Salzsäure aus der obigen stösst wegen ihrer grossen Alkaliempfindlichkeit auf Schwierigkeiten. Zweckmässig bringt man das Chlorid zuerst durch Lösen in heissem Alkohol und Eingiessen in kaltes Wasser in einen sehr fein vertheilten Zustand, in dem es durch kalte verdünnte Natronlauge rasch mit schwach gelber Farbe gelöst wird. Bei Abwesenheit überschüssiger Lauge scheidet sich dann das Ketocumaran aus der Lösung spontan in Krystallen aus. Häufig bleibt es jedoch gelöst und färbt sich nach kurzem Stehen durch Oxydation roth bis dunkel rothviolet. Sicherer ist es, das Chlorid in feiner Vertheilung mit 1 Mol. Soda ganz kurz zu erwärmen und hierauf anzusäuern. Das schwach gelbliche Ketocumaran wird aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in farblosen, bei 136—138° schmel-

zenden Nadeln erhalten. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(OCH_3)_2\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CH_2$.

Procente: C 61.86, H 5.16, OCH_3 31.95.

Gef. » » 61.42, » 5.24, » 30.95.

Durch Fehling'sche Lösung wird es intensiv rothviolet gefärbt.

Condensation mit Aldehyden.

Sowohl das Acetophenonchlorid wie das Ketocumaran vereinigen sich mit Aldehyden leicht und glatt schon in der Kälte in verdünnter Lösung bei Anwesenheit von wenig verdünnter Natronlauge zu identischen Condensationsproducten.

Benzaldehyd liefert einen Körper, der aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden, kaum gefärbten Nadeln vom Schmp. 150—152° krystallisirt, die sich nicht in Alkalien und Wasser, ziemlich schwer in verdünntem Alkohol lösen. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines Dimethylchrysins, $(CH_3O)_2C_{15}H_8O_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 72.34, H 4.96.

Gef. » » 72.07, » 5.25.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich gelborange, die Färbung verschwindet beim Verdünnen. Das Auftreten von Acetophenon beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge konnte an der kleinen uns zu Gebote stehenden Menge nicht nachgewiesen werden. Eisenchlorid färbt die Lösung nicht.

Ob in dieser Substanz wirklich Dimethylchrysin vorliegt, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Wir verdanken der Liebenswürdigkeit von Prof. Picard in Basel die Probe einer Substanz, welche derselbe vor längerer Zeit beim Weitermethyliren von Tectochrysin (Monomethylchrysin) erhalten hatte. Aus derselben liess sich (durch Schütteln der Benzollösung mit concentrirter Natronlauge als Natronsalz) noch etwas Tectochrysin extrahiren, der sehr geringe Rest, farblose Krystalle, die wenig niedriger als Tectochrysin schmelzen, gab mit Eisenchlorid eine Färbung und war mit unserer Verbindung nicht identisch.

Das Condensationsproduct mit Piperonal scheidet sich nach der Reinigung aus Alkohol in kleinen, gelben Kryställchen vom Schmp. 220—224° aus. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_6$.

Procente: C 66.26, H 4.29.

Gef. » » 65.85, » 4.84.

Das Condensationsproduct mit Protocatechualdehyd färbt Aluminiumbeize orangegelb, Chrombeize gelbbraun. Ein Vergleich mit

dem Product aus Ketocumaran und Protocatechualdehyd (Berichte 30, 1083) zeigt eclatant, wie die Nuance durch das Vorhandensein selbst der methylirten Phloroglucinhydroxyle nach Gelb verschoben wird. Auffallend ist die Farbe der Lösung in Alkalien: braungelb in Soda, rothviolet in Natronlauge.

Wie mit aromatischen Aldehyden vereinigen sich das Ketocumaran oder das Acetophenonchlorid auch mit Furfurol zu einem in bräunlich gelben, glitzernden Nädelchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 177—179°. Die Analyse gab keine ganz scharfen Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_5$.

	Procente:	C 66.17,	H 4.41.
Gef.	»	» 65.32, 65.42,	» 4.96, 4.85.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothorange und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

Berichtigungen.

Jahrgang **30**, Heft 12, S. 1658, Z. 18 v. o. lies: »**Alkohol**« statt »Aether«.

» **30**, Heft 13, S. 1737, Anm. Z. 7 v. u. lies: »**Ruficoccins**« statt »Carminroths«.

» **30**, Heft 13, S. 1738, Z. 11 v. o. lies: »**essigsaurem Natron**« statt »Eisessig«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 11. October 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende berichtet, dass in den Monaten, während welcher die Arbeiten geruht haben, die Gesellschaft von einem schweren Schicksalsschlage betroffen worden ist. Ihr hochverehrter Präsident

VICTOR MEYER,

Geheimrath, Professor der Chemie in Heidelberg,

ist am 8. August zu Heidelberg aus dem Leben geschieden. In den weitesten Kreisen hat sein plötzliches Ende Trauer und Schmerz geweckt; die Wissenschaft wird noch lange die Lücke empfinden, welche durch seinen Tod entstanden ist. Unserer Gesellschaft liegt am heutigen Abend die Pflicht ob, des grossen Forschers mit Dankbarkeit und des vortrefflichen Mannes mit Wehmuth zu gedenken. Herr Prof. C. Liebermann, der dem Verstorbenen von der Jugendzeit an nahe gestanden, hat es übernommen, diesen Gefühlen Ausdruck zu geben.

Hr. Liebermann nimmt sodann das Wort:

Meine Herren!

Unsere erste Versammlung nach den Ferien, in welcher wir uns zu neuer Thätigkeit froh zu begrüssen pflegen, ist heute zur Trauerversammlung geworden! Eine strahlende Leuchte unserer Wissenschaft ist erloschen! Der Tod Victor Meyer's hat unsere Gesellschaft ihres diesjährigen Präsidenten beraubt; wir Alle betrauern den Verlust eines unserer hervorragendsten Fachgenossen, Viele von uns den Verlust eines lieben unvergesslichen Freundes! Wie ein

Blitz aus heiterem Himmel traf uns vor zwei Monaten die Trauerbotschaft, und noch heute stehen wir unter dem Eindruck des Unbegreiflichen, Unfassbaren, wie ein so sonniges, so offen daliegendes, vom schönsten Erfolge gekröntes, frisches Leben so plötzlich endigen, wie ein Augenblick übermässigen körperlichen Leidens über soviel Geisteskraft und Willensstärke unseres Freundes soweit Macht gewinnen konnte, dass ihm das Leben eine unerträgliche Last schien, die er entmuthigt von sich warf. Wie oft hatten wir in früheren Jahren um ihn gebangt, wenn sein feuriger Geist an seine geistige und körperliche Arbeitskraft zu hohe Anforderungen stellte, die sich an seiner Gesundheit rächten. Aber stets war er doch wieder als Sieger, frisch und strahlend, aus dem Kampfe hervorgegangen. Und eben hofften wir, dass er in dem schönen Heidelberg in den Freihafen verhältnissmässiger Ruhe eingelaufen sei. Glaubte er doch selbst »an dieser herrlichsten Stätte des deutschen Vaterlandes die dauernde Heimath« gefunden zu haben. Wieviel schöne Hoffnungen, die wir bei seinem klaren Forschergeist, seiner genialen Experimentirkunst, seiner jugendfrischen unermüdlichen Arbeitskraft, seiner meisterhaften Gestaltungsgabe für die Zukunft in den erst 49-jährigen Mann setzen durften, hat nun der eine unbewachte, unselige Augenblick für immer vernichtet!

Wer, wie ich, Victor Meyer seit drei Jahrzehnten als Freund nahe gestanden, der fühlt, dass er seinem Gedächtniss nur dann vollkommen gerecht werden kann, wenn er nicht nur von dem hohen Streben und den wissenschaftlichen Leistungen Victor Meyer's berichtet, sondern auch zum Herzen der Hörer von ihm spricht. Denn die Herzen gewann er Aller, die ihm nahe traten. Nicht nur Fachgenossen, Gelehrte und Künstler, denen seine geniale Veranlagung nicht entgehen konnte, nein auch der harmlosest auf dem Lebenspfade ihm Begegnende stand unter dem Zauber seiner Persönlichkeit. So von Kindheit bis an sein Lebensende. Aufs Glücklichste hatte ihn die Natur dazu veranlagt und ausgestattet. Die jugendliche Gestalt, der fein geschnittene, geistreiche Kopf, das seelenvolle blaue Auge, der Wohlklang der Stimme nahmen schon äusserlich Jeden für ihn ein. Liebenswürdige Geselligkeit war in ihm mit harmonischer Durchbildung, schnelle Auffassungsgabe mit natürlicher Beredsamkeit, klarer Verstand mit schöpferischer Phantasie gepaart. Fern von banaler Schmeichelei wusste er Jeden freundlich aufzufassen, fremdes Verdienst begeistert anzuerkennen. Dies gab dem Umgang mit ihm das warme Colorit, das seinen Freunden an ihm so wohl gefiel und ihm immer neue Freunde warb. Ein trefflicher Erzähler, der mit seinem treuen Gedächtniss längst vergessene Geschichten den Freunden zurückrief; ein feiner Kenner auch der belletristischen Literatur; ein begeisterter und verständnissvoller Musikfreund, der selbst Geigenspiel und Gesang

ausübte; was Wunder, dass er, wohin er kam, auch ausserberuflich, Freunde gewann. Auch sein früh begonnenes Professorenwanderleben und seine Neigung, an bedeutenden Männern, die das Leben ihm vorüberführte, nicht vorbeizugehen, sondern sie, in aller Bescheidenheit, sogar aufzusuchen, schaffte ihm einen so grossen Bekannten- und Freundes-Kreis, wie ihn nur Wenige besitzen, sodass sein Haus in Zürich, Göttingen und Heidelberg ein beliebter Sammelpunkt erlesener wissenschaftlicher, literarischer und musikalischer Kreise ward. Dennoch war seine Freundschaft keineswegs nur extensiv, sondern ebenso intensiv, und treue Freundschaft hat er sein Leben lang auch den räumlich fernen Freunden gehalten.

Wahre Herzensgüte war überhaupt ein Grundzug dieses sonnigen Charakters. Ein Sonnenglanz lag über seinen Familienbeziehungen. Die liebevollste Zärtlichkeit zu Eltern, Geschwistern, Gattin und Kindern. Keine schönere Aufgabe, kein sehnlicherer Wunsch als in den vier aufblühenden Töchtern jede geistige und künstlerische Anlage schön zu entwickeln. Und jeder seiner Schüler, Mitarbeiter, Bekannten hatte an seiner wohlwollenden Güte Theil.

In diesem menschlich schönen Lichte glänzt das Bild des Mannes, den wir den Meistern unserer Wissenschaft zuzählen, und dessen Lebenswerk sich vor uns aufbaut auf grossen Gedanken und Entwürfen, die er mit kühner, gewissenhafter, nie erlahmender Arbeit und hohem experimentellem Geschick verfolgt. Begeistert und begeisternd, seinen hohen Zielen stürmisch bis zuletzt nachstrebend, bleibt er unserm Gedächtniss für immer eine nichtalternde, strahlende Jünglingsgestalt.

Victor Meyer ist am 8. September 1848 in Berlin geboren. Er war der zweitälteste von 4 Geschwistern, denen die Eltern eine ausgezeichnete Erziehung zu geben strebten. Die Kindererziehung leitete mit grösster Sorgfalt die begabte, später in der Erziehungsfrage auch literarisch thätige, Mutter. Aus ihrem über ihre Kinder geführten Tagebuch dürfte sich noch mancher charakteristische Zug des Knaben Victor ergeben. Schon mit 5 Jahren betheiligte sich das lebhafte Kind an dem Unterricht seines 2 Jahre älteren Bruders Richard (jetzt Professor in Braunschweig). Später kamen beide mit mehreren gleichaltrigen Knaben in einen von wenigen Lehrern ertheilten Privatunterricht. Bereits mit 10 Jahren trat Victor in die Tertia des Friedrichs-Werderschen Gymnasiums ein. Während seiner Gymnasialzeit fand er zwar an dem mathematischen und physikalischen Unterricht, welchen der Professor, spätere Berliner Stadtschulrath, Bertram in sehr anregender Weise ertheilte, besonderes Gefallen, aber doch nicht in dem Maasse, dass es den künftigen

Naturforscher erkennen liess. Auch experimentell versuchte er sich nicht. Vielmehr war es sein sehnlichster Wunsch, Schauspieler zu werden; er trieb literarische Studien und recitirte und declamirte fortwährend, eine Gabe, mit der er später noch oft seine Studiengenossen erfreute. Mit Mühe redete ihm schliesslich die Familie seinen Lieblingswunsch aus. Ostern 1865 machte er mit 16 Jahren das Abiturientenexamen. Obwohl das Haus, in welchem er aufwuchs, mitten in der Kattunfabrik seines Vaters lag und sein Bruder, zur Vorbereitung für dies chemisch so interessante Fach, bereits Chemie studirte, mochte Victor von dieser als Lebensberuf nichts wissen. Erst bei einem Besuch in Heidelberg entschied er sich plötzlich für die Chemie und für die Docentenlaufbahn, und nun gab er sich dem einmal gefassten Entschluss auch gleich mit dem ihm eigenen Feuereifer hin. Im Sommersemester hörte er in Berlin noch A. W. Hofmann's Antrittsvorlesungen und ging dann im Herbst 1865 nach Heidelberg, wo das Dreigestirn Bunsen, Kirchhoff, Helmholtz damals im vollsten Glanze strahlte. Neben den Vorlesungen arbeitete er eifrigst in Bunsen's Laboratorium. Schon 1867, noch nicht 19-jährig, promovirte er in Heidelberg mit solchem Erfolge, dass Bunsen ihm die Stelle eines Assistenten für Mineralwasseranalyse übertrug. Diese Stellung brachte Meyer auch zu Herrm. Kopp und E. Erlenmeyer in frühe Beziehungen. Bunsen's Zuneigung zu ihm datirt aus jener Zeit.

Diese Stelle verliess Meyer Herbst 1868 und ging nach Berlin, um sich hier unter Adolf Baeyer in der organischen Chemie auszubilden. So trat er in das unter Baeyer's trefflicher Leitung erblühte organische Laboratorium der Gewerbeakademie ein. Der Ruf dieses Laboratoriums stand übrigens zu seiner Grösse — 5 Räume incl. des Privatlaboratoriums und ca. 15 Arbeitsplätze — in geradem Gegensatz. Thatsächlich zog es aber aus dieser Beschränkung den besten Theil seines Erfolges, denn die wenigen Prakticanten bildeten unter sich und mit dem jungen Professor einen intimen Familienkreis, den die heutigen grossen Laboratorien nicht mehr recht zulassen. Unter den Prakticanten waren damals nur wenige Studirende der Gewerbeakademie, meist waren es Doctoranden oder mit eigenen Arbeiten befasste junge Doctoren, die der Docentenlaufbahn zustrebten, und die der Ruf des Lehrers hierherzog, wodurch ein reges wissenschaftliches Leben im Laboratorium herrschte. Während Meyer's dreijährigem Aufenthalt in diesem Laboratorium war zuerst C. Graebe, später der Verfasser dieser Skizze Assistent; von bekannter gewordenen Chemikern arbeiteten hier noch gleichzeitig mit Meyer: E. Ador, E. Borgmann, H. L. Buff, Th. Deichsel, A. Emmerling, E. Ludwig, S. Marasse, M. Nencki, M. Delbrück u. A. Lebenslängliche Freundschaften sind an dieser Arbeits-

stätte zwischen den Prakticanten unter sich und zwischen Lehrer und Prakticanten geknüpft worden. A. Baeyer und V. Meyer's Freundschaft nahm hier ihren Ursprung.

Keinen besseren Ort und Zeit zu seiner Ausbildung konnte ein junger strebsamer Chemiker finden, als damals Berlin. A. W. Hofmann auf der Höhe seines Ruhmes und seiner Schaffenslust; zum ersten Mal in Berlin ein grosses chemisches Institut, das Schaaren einheimischer und fremder Jünger herbeizog; Baeyer's mächtig aufstrebende Kraft; die eben begründete, jugendfrische chemische Gesellschaft, in der sich alle wissenschaftlichen und technischen Kreise zusammenfanden; ein neuer Aufschwung der chemischen Industrie in Berlin; wichtige wissenschaftliche und technische Erfolge in den Unterrichtslaboratorien; all dies wirkte in hohem Maasse anregend. Namentlich waren auch die Nachsitzungen der chemischen Gesellschaft eine Quelle der Belehrung und des angenehmsten persönlichen Verkehrs.

Meyer's Begabung konnte den Laboratoriumsgenossen und dem Scharfblick des Leiters natürlich nicht entgehen. Auch durch seine Munterkeit und Schönheit gewann er sich schnell Aller Herzen. Seine Belesenheit und sein phänomenales Gedächtniss wurden bald vom ganzen Laboratorium ausgebeutet, indem es Gebrauch wurde, betreffs unbekannter Literaturstellen, deren Auffindung damals nicht ganz leicht war, einfach Meyer zu befragen, der sie meist bis auf die Bandzahl genau auswendig anzugeben wusste. Sehr bald begann er auch selbstständige Untersuchungen. Zuerst offenbar mehr nach einem Thema tastend, aber bereits wichtige Fragen, wie die nach der Constitution des Chloralhydrats und Camphers angreifend. Aber schon 1870 erscheint von ihm in Liebig's Annalen eine ausführliche Untersuchung über die damals im Mittelpunkte des Interesses stehende Stellungsfrage isomerer Benzolderivate. In dieser lehrt er die Umwandlung von Sulfosäuren in Carbonsäuren mittelst Natriumformiats, die Zugehörigkeit des Dibrombenzols zur Terephtalsäure durch Ueberführung in letztere und weist, gegen die damalige Annahme, der Sulfo-, Brom- und Oxy-Benzoësäure ihre richtige Stellung 1,3, wie der Salicylsäurereihe die Stellung 1,2 ganz scharf zu. Trotz mancher noch stehen gelassener, irriger Anschauungen der Zeit verräth die experimentelle und geistige Beherrschung des schwierigen Gebiets hier schon den künftigen Meister.

Auch im Laboratorium weiss er Schüler heranzuziehen, und seine Vortragsbegabung kommt in einem für befreundete ältere Mediciner gehaltenen Vorlesungscyklus über moderne organische Chemie zum Ausdruck. Als daher bald darauf H. v. Fehling einen jüngeren Mitarbeiter suchte, der sich an der Leitung seines Laboratoriums am Stuttgarter Polytechnicum betheiligen und die Vorlesung über orga-

nische Chemie übernehmen könne, wurde auf Baeyer's Vorschlag V. Meyer in diese Stelle berufen.

Hier führte der 23-jährige Professor, trotz der geringen Mittel, die ihm das Laboratorium bot, bald eine Reihe bedeutender Arbeiten aus. Namentlich sind es die von ihm entdeckten, den Salpetrigsäureestern isomeren Nitroäthane, die um so grösseres Interesse erregten, als zwischen diesen beiden Gruppen derselbe fundamentale Gegensatz der Reactionen sich zeigte, den man erst wenige Jahre zuvor als Folge der Constitutionsverschiedenheiten zwischen isomeren Nitrilen und Isonitrilen mit Staunen kennen gelernt hatte.

Da trat ein für den jungen Forscher besonders wichtiges Ereigniss ein. Der bekannte Schweizer Schulpräsident Kappeler befand sich auf einer Rundreise, um für den aus Zürich fortberufenen Prof. J. Wislicenus einen Nachfolger zu suchen. Er war dabei auch nach Stuttgart und, seiner Gewohnheit gemäss incognito, in V. Meyer's Vorlesung gekommen. Obwohl Kappeler, wie er selbst erzählte, von Chemie sehr wenig verstand, gefiel ihm doch der klare und anregende Vortrag Meyer's so, dass sein Entschluss sogleich feststand. Nach der Vorlesung theilte er dem völlig ahnungslosen jungen Docenten die Absicht der Berufung mit und äusserte nur das Bedenken, dass Meyer seinen künftigen Schülern gegenüber doch noch zu jung sein möchte. Auf dessen lächelnd gegebenes Versprechen, diesen Fehler täglich verbessern zu wollen, beruhigte er sich aber, und so kam die Berufung des noch nicht 24-Jährigen zum Direktor des analytischen Laboratoriums und Ordinarius der Chemie am Züricher Polytechnicum zu Stande.

Im Leben Victor Meyer's ist dieser Tag von ausschlaggebender Bedeutung. Ausser der Selbstständigkeit und angesehenen Stellung, die er ihm gab, begründet er auch die lebenslange Freundschaft zu seinem Vorgesetzten Kappeler und wird, last not least, zu seinem Verlobungstage mit seiner Jugendfreundin, Fräulein Hedwig Davidson, die er wenige Monate später, sein Züricher Heim begründend, heirathete.

In Zürich gestalteten sich die Verhältnisse aufs Glücklichste, da er grosse Freude am Unterricht fand, und der grössere Wirkungskreis die Ausbildung und Heranziehung zahlreicher Schüler als Mitarbeiter ermöglichte. Meyer's Begabung und Leistungsfähigkeit kommen jetzt zu voller Entfaltung. Durch eine Reihe von Arbeiten, von denen hier nur die Stellungsarbeiten, die Nitrofettverbindungen, die Dampfdichtemethoden, die Zerlegung der Halogenmoleküle bei Glühhitze genannt seien, tritt er in der Züricher Zeit in die vordere Reihe der Fachgenossen.

Die dieser Skizze gezogene Grenze verbietet, hier auf mehr, als einige seiner bedeutendsten Arbeiten einzugehen; die detaillirte Wür-

digung seiner und seiner Schüler zahllosen Arbeiten muss vielmehr späterer, ausführlicher Berichterstattung vorbehalten bleiben. Einige allgemeine Bemerkungen dürften aber hier am Platze sein.

Victor Meyer ist einer der fruchtbarsten, originellsten und vielseitigsten chemischen Experimentatoren gewesen. Ueberblickt man aber die nach so vielen Hunderten zählenden eigenen und Schüler-Arbeiten, so erkennt man, wie sie bei aller Vielseitigkeit doch immer wieder auf wenige Grundthemata zurücklaufen. Man sieht, wie er, einem Gedanken folgend, schrittweise sich den Weg zum Ziele bahnt, wie er, mit Auskundschaftungen nach rechts und links, Hindernisse bewältigend oder umgehend, Hülfsmittel vorbereitend oder ein neues Ziel über das erreichte hinaussteckend, der Natur ihre Geheimnisse abkämpft. Nie giebt er ein Thema auf; die der Nitrofettsubstanzen, der Molekulargewichtsbestimmungen, der Thiophengruppe laufen bezw. 25, 21 und 14 Jahre bis unmittelbar zu seinem Tode fort. Nur von Zeit zu Zeit tritt zu den alten ein neues Thema hinzu, um in gleicher Weise verfolgt zu werden.

Der Chemie Fernstehende könnten in dieser Beschränkung eine Einseitigkeit Meyer's erblicken. Nichts wäre unrichtiger! Keine grössere Kunst kennt die Chemie, als mit dem Experiment unentwegt einem Ziele zu folgen. Denn hier wirft die spröde Natur zur Vertheidigung ihrer Geheimnisse immer mächtigere Hindernisse auf.

Das ganze Genie Victor Meyer's, sein klares Erkennen, seine hohe Erfindungsgabe, kühne Energie, und gewaltiges Wissen, tritt am glänzendsten bei dieser zähen Verfolgung hervor. Diese Art der Verfolgung macht erst seine Themata so bedeutungsvoll. Andere haben dieselben oder ähnliche in Händen gehabt, ohne seine Triumphe zu feiern. Man braucht sich hierfür nur der Entdeckung der Thiophengruppe aus einer versagenden Reaction des Benzols aus Benzoësäure, oder seiner schönen letztjährigen Arbeiten über diorthosubstituirte Säuren aus der Nichtesterificirbarkeit der Mesitylencarbonsäure zu erinnern.

Wie versteht er es aber auch, seine Themata fortzuführen und immer Neues aus ihnen zu entwickeln! Drei Beispiele mögen dies hier in grossen Zügen zeigen.

Aus dem Nitroäthan und dessen Homologen entwickeln sich die Nitrolsäuren, die Pseudonitrole, die gemischt aromatisch-fetten Azoverbindungen, gelegentlich derer er ein unserer Farbstofftechnik sehr zu Statten gekommenes Diazotirverfahren mittheilt. Die Ester der Salpetrigsäure führen zu Reactionen mit der Säure selbst, deren Folge die Isonitrosoverbindungen sind. Diese sind Hydroxylamine, die Einführung des Hydroxylamins als Reagens, die Entdeckung der Aldoxime und Ketoxime ist die nächste Folge. Die Auffindung eines zweiten Benzildioxims durch seinen Mitarbeiter H. Goldschmidt führt ihn

zur Stereochemie und selbst, gemeinsam mit E. Riecke, zur Behandlung des Valenzproblems; und wenn er auch seine Ansicht über die Stereoisomerie der Ketoxime später der von Hantzsch und Werner hat nähern, ja diese vielleicht hat annehmen müssen, so bleibt auch in diesen weitestgehenden Ausläufern der experimentelle Gewinn immer noch gross genug.

Aehnlich beim Thiophen. Der ersten mühsamen Gewinnung aus Theerbenzol folgen verbesserte Methoden, die Erkennung der Constitutionsbeziehungen zum Benzol, dann zum Furfuran und Pyrrol, und so zahllose Abkömmlinge, Homologe, Substitutionsproducte, Isomere mit ihrem Parallelismus zu den Benzolderivaten, dass er sie schon 5 Jahre nach Entdeckung des Thiophens zu einer Monographie zusammenfassen muss. Nicht weniger als 103 Abhandlungen von ihm und seinen Schülern sind in letzterem Werk zusammengefasst.

Noch staunenswerther ist der Gang der Dampfdichtearbeiten. Unseres unvergesslichen A. W. Hofmann klassische Dampfdichtemethode hatte, trotz der früher vorhandenen von Dumas und von Gay Lussac, diese Bestimmungen erst populär gemacht durch ihre Handlichkeit, Exactheit, minimalen Substanzverbrauch und beträchtliches Temperaturintervall. Aber über 310^0 versagt sie wegen der Spannkraft des Quecksilberdampfes. Meyer's geniale, auf der Verdrängung Wood'schen Metalls beruhende Methode erhebt die benutzbare Temperatur bis zum Siedepunkt des Schwefels (440^0) und Schwefelphosphors (560^0). Nach verschiedenen Varianten bildet er, gemeinsam mit Carl Meyer, sein Luftverdrängungsverfahren aus, das in Glasgefässen Temperaturen bis zur Erweichung des Glases, in Porcellangefässen bis zu heller Gelbgluth, in Platingefässen gar bis 1700—1800^0 gestattet, wobei er in C. Meyer, Langer, Biltz u. A. treffliche Mitarbeiter findet. Unermüdlich im Erfinden neuer Apparate und Oefen zur Erzielung der höchsten Temperaturen, zieht er zahlreiche, mit Glühtemperaturen arbeitende industrielle Etablissements, Porcellanfabriken, Platinschmelzen, Gasanstalten des In- und Auslandes in den Dienst seiner Idee und stellt ihnen neue, bisher unbekannte Aufgaben. Noch kurz vor seinem Tode hat er den »Berichten« mitgetheilt, dass neue, von Heräus ihm gelieferte Apparate aus 1 Theil Iridium auf 3 Th. Platin weit höhere Temperaturen, als Letzteres für sich zu benutzen gestatten, und dass, wenn auch seine Hoffnung, gasdichte Gefässe aus Graphit herstellen zu können, gescheitert sei, doch sein Mitarbeiter M. v. Recklinghausen aus Veitscher Magnesia unter gewissen Bedingungen, zwar bisher nur kleine, gasdichte Gefässe erhalten habe, welche gasometrische Versuche über 2000^0 als möglich erscheinen lassen. In der That hat V. Meyer die Pyrochemie in einem bis dahin ungeahnten Grade erweitert.

Meyer's Anwendung seiner Methode auf die Halogene versetzte 1879 die chemische Welt in nicht geringe Aufregung. Diesen Versuchen nach verminderte sich die Gasdichte der Halogene in Glühhitze, im Gegensatz zu früheren Befunden St. Claire Deville und Troost's beim Jod, auf $^2/_3$; d. h. ihre Molekeln spalteten sich. Zwar hat Meyer später diese Angaben, zuerst in Folge einer Arbeit J. M. Craft's und F. Meier's, dann nach eigenen weiteren Untersuchungen etwas modificiren müssen, aber die bis dahin unerhörte Thatsache der Spaltung der Halogenmoleküle in ihre Atome bei Glühhitze ist bestehen geblieben, dergestalt, dass das Molekül des Jods leicht und vollkommen, viel schwieriger das des Broms und erst über 1400° und nur in geringem Maasse das des Chlors in die Einzelatome zerfällt. Was wir V. Meyer's immer neuen Versuchen bezüglich der Molekularverhältnisse des O, N, S, NO, CO_2, SO_2, HCl, S, Sb, Hg, Zn, HgS, einer grossen Zahl von Metallchloriden und -Bromiden bei den verschiedensten Glühtemperaturen, sowie bezüglich der Siede- und Schmelz-Punkte anorganischer Salze verdanken, ist zum Theil längst in den bleibenden Schatz der allgemeinen und der anorganischen Chemie übergegangen.

Verflossen unter den grossen Erfolgen, im frohen Familien- und Freundes-Kreis, im Genuss der schönen Natur in Zürich für Meyer glückliche Jahre, so war seine an sich treffliche Constitution doch auf die Dauer den Ueberanstrengungen, welche er sich beständig zumuthete, und zumal den Aufregungen, welche die Chlorarbeit im Gefolge hatte, nicht gewachsen. Auch das Arbeiten in seinem völlig ungeeigneten Züricher Feuerlaboratorium, in dem oft eine Temperatur von 50° C. herrschte, war seiner Gesundheit durchaus abträglich. Schon 1880 machten sich Schlaflosigkeit und Nervenschmerzen bei ihm geltend. Der Verlust eines blühenden 7jährigen Töchterchens und seines intimen Freundes W. Weith im Jahre 1881 mögen zur Festsetzung des Uebels beigetragen haben. 1884 brachten die fortgesetzten Ueberanstrengungen eine Rückenneuralgie zum Ausbruch, die 9 Monate lang der Kunst der Aerzte spottete und zu den ernstesten Besorgnissen Anlass gab. Dieses Uebel hat ihn später, so frisch er auch in den Zwischenzeiten war, da er sich stets wieder überanstrengte, öfters plötzlich und mit grosser Gewalt überfallen; es ist mittelbar die Veranlassung seines Todes geworden.

Mit seinem Collegen Lunge an Plänen für den Neubau des Züricher Laboratoriums beschäftigt, erhielt Meyer einen Ruf nach Göttingen. Noch leidend, zögerte er erst, nahm ihn aber dann, da sich seine Gesundheit besserte, an und übersiedelte 1885 nach Göttingen. Hier lag ihm zunächst der Umbau des alten Wöhler'schen Laboratoriums ob. Derselbe wurde 1888 vollendet; bei dieser Gelegenheit erhielt Meyer den Geheimrathstitel. Seine wichtigsten

Arbeiten aus dieser und der Heidelberger Zeit sind zum Theil schon oben mitreferirt. Erwähnt sei hier noch das in Göttingen hinzugekommene schöne Arbeitsgebiet über die negative Natur der Phenylgruppe. 1889 erhielt Meyer den Ruf als Bunsen's Nachfolger nach Heidelberg, den er zum Verdruss der preussischen Unterrichtsverwaltung annahm. Auch hier war die Erweiterung des alten Laboratoriums auf eine grössere Plätzezahl und unter Berücksichtigung der organischen wie jetzt auch der Pyrochemie geplant. Dieses neue Laboratorium wurde 1892 mit 120 Plätzen in Betrieb gesetzt und erwies sich bald als überfüllt.

In gleicher Mächtigkeit und Tiefe wie früher gehen auch in Heidelberg V. Meyer's Arbeiten fort. Die Jodoso- und Jodo-Verbindungen kommen hier hinzu, an die sich die Jodoniumverbindungen anschliessen, die ein aussergewöhnliches Interesse dadurch darbieten, dass in ihnen das Jod die Rolle des Stickstoffs in den Ammoniumbasen spielt, und dass sie, starke Basen wie letztere, in ihren Salzen, zumal den Fällungen mit Schwefelwasserstoff und Halogenwasserstoffen, den Thalliumverbindungen gleichen.

Hier werden auch die diorthosubstituirten Benzoësäuren zu einer in ihrer künftigen Bedeutung noch nicht übersehbaren Fundgrube der Stereochemie. Endlich ist noch auf dem Gebiet der chemisch-physikalischen Forschung die von Meyer wieder in grossem Style angelegte Arbeitsgruppe über den zeitlichen Verlauf der Reaction von Gasen (Knall-, Chlorknall-Gas, Jodwasserstoff etc.) zu erwähnen.

Neben dem Allen findet er noch Zeit, gemeinsam mit P. Jacobson, ein grosses Lehrbuch der organischen Chemie herauszugeben, das, zu zwei Drittel vollendet, als ein vortreffliches Buch für zusammenhängende Lectüre, wie wegen seines zuverlässigen Quellennachweises sehr geschätzt ist.

Seiner Thätigkeit als Forscher steht Meyer's Lehrthätigkeit nicht nach. Seine Vorlesung wirkte neben ihrer klaren Durchbildung auch darum so anregend, weil er selber am Vortragen und Experimentiren die grösste Freude hatte. Manchen schönen und bisweilen recht kühnen Vorlesungsversuch hat er in unseren »Berichten« veröffentlicht. Wenn er im Laboratorium einen ganz ausserordentlichen Procentsatz von Schülern zu selbstständigem Arbeiten erzog, so lag das an der Begeisterung, die er durch seine eigenen Arbeiten den Schülern einflösste, wie nicht minder an der fein durchdachten Art, mit der er sein Hauptthema durch Nebenthemata zu erweitern und zu fördern verstand, wovon zeitweise in seinen Abhandlungen gegebene Andeutungen über die seinen Schülern übertragenen Aufgaben interessantes Zeugniss geben. Auch zahlreiche hervorragende Forscher sind aus seinem Schülerkreis hervorgegangen.

An äusserer Anerkennung seiner Verdienste hat es ihm nicht gefehlt. Die Akademieen der Wissenschaften zu Berlin und München,

die Gesellschaft der Wissenschaften zu Upsala, sowie die Göttinger Gelehrte Gesellschaft ernannten ihn zum Mitgliede, die Universität Königsberg verlieh ihm den Titel als Ehrendoctor der Medicin, die Royal Society ihre Davy-Medaille. Zahlreiche gelehrte Gesellschaften erwählten ihn zum Ehrenmitgliede.

Meyer machte es Freude, seine Wissenschaft in weitere naturwissenschaftliche Kreise zu tragen. So hat er in den allgemeinen Sitzungen zu Heidelberg 1889 und Lübeck 1895 Vorträge über »Chemische Probleme der Gegenwart« und »Probleme der Atomistik« gehalten, welche seine feine Darstellungsgabe und Beherrschung des Styls zeigen. Auch einige öffentliche Experimentalvorlesungen, sowie eine solche vor dem grossherzoglich badischen Paare im Schloss zu Karlsruhe hat er gehalten. Gern flocht er bei solchen Gelegenheiten seine eigenen Arbeiten ein, um aus ihrer Betrachtung von einem höheren Standpunkt selbst neue Anregungen für ihre Fortführung zu gewinnen. Der Vortrag in Lübeck wurde sein Schwanengesang. Der folgende Satz desselben enthüllt uns Meyer's Ziele auf pyrochemischem Gebiet. »Da die Chemie«, sagt er, »bereits eine beträchtliche Zahl von Gasen kennt, welche aus einem Atom bestehen, — ich nenne nur Quecksilber, Cadmium, Zink und Jod — so wird der Versuch darüber Auskunft geben können, ob wir bei der Auflösung in diese, jetzt also benannten Atome wirklich schon bis zur letzten uns zugänglichen Zertheilung der Materie vorgedrungen sind«.

Dem Bestreben, die Chemie zu popularisiren, verdankt auch eine grosse Zahl Einzelaufsätze, die er im »Naturforscher«, der »Naturwissenschaftlichen Rundschau«, der »Deutschen Revue«, »Deutschen Warte« u. A. veröffentlichte, ihre Entstehung. Ja selbst in Harden's »Zukunft« versuchte er, in einem Lebensbild Pasteur's, einem mehr politischen Publikum die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff mundgerecht zu machen.

Reizende belletristische Arbeiten vermischten Inhalts hat er uns in seinen »Wanderblättern und Skizzen: Aus Natur und Wissenschaft« und »Märztage im kanarischen Archipel« hinterlassen. Wie stimmungsvoll kommt da namentlich in den Aufsätzen »Die Jungfrau«, »Der blaue Strahl« und in der kanarischen Reise die Freude des echten Naturforschers an der Natur, die liebevolle Auffassung von Land und Leuten zum Ausdruck, während die Tiefe seines Gemüths aus dem W. Weith betreffenden Nachruf »Zur Erinnerung an einen früh Geschiedenen«, und eine starke Dosis Humor aus dem Aufsatz »Substanz und Seele« hervorleuchten.

Körperliche Uebungen, Hochtouren, Reisen liebte er sehr. Im Sommer waren es Schwimmbäder im klaren Zürichsee oder im schönen Neckar, im Winter Schlittschuhlauf, ganz zuletzt noch das Radfahren, an denen er sich von angestrengter Arbeit erholte. Wanderfreudig hat er die meisten Hochgipfel der Schweiz, Glärnisch und Tödi,

Bernina, Jungfrau und Matterhorn erstiegen. In den Ferien traf er bald mit Freunden an der Riviera zusammen, bald zog es ihn mit einzelnen Freunden weiter nach Corsica, den Kanaren, Spanien.

Meyer's Freunde hofften, dass er nun, wo er in seiner Stellung alles Wünschenswerthe erreicht hatte und der stürmischere Lebensabschnitt hinter ihm lag, Körper und Geist mehr als bisher Ruhe gönnen und sich dauernd gesund erhalten würde. Sie hatten sich getäuscht, oder die Hülfe kam zu spät.

Zum Schluss dieses Sommersemesters stellten sich wieder grosse Abspannung mit Schlaflosigkeit und zeitweise Neuralgien ein, darunter eine neue, ihn besonders beängstigende Art. Collegen wollen in den letzten Tagen selbst Zeichen plötzlicher, schnell vorübergehender Benommenheit bemerkt haben. Immerhin verbrachte er den Abend des 7. August mit seiner Familie heiter in dem engstbefreundeten Familienkreise seines Institutsnachbars W. Kühne. Sein Nichterscheinen am nächsten Morgen fiel nicht auf, da man annahm, er habe nach schlafloser Nacht längeren Morgenschlummer gefunden. Erst Mittags öffnete man das Schlafgemach. Man fand ihn todt. Die verhängnissvolle That war längst, offenbar in einem durch Neuralgie und Schlaflosigkeit überreizten Nervenzustand geschehen. Ein vorgefundenes Blatt enthielt die Abschiedsworte:

»Geliebte Frau! Geliebte Kinder! Lebt wohl! Meine Nerven sind zerstört; ich kann nicht mehr.«

Am 10. August hat ein tiefergriffenes Trauergefolge ihm das letzte Geleit gegeben zum Heidelberger Friedhofe. Hier ruht er nun von gewaltiger, schnellvollbrachter Lebensarbeit aus.

Wir aber werden den theuren Freund, den genialen Forscher, den liebenswürdigen Genossen nicht vergessen, und in der Geschichte der Chemie werden seine Werke fortleben.

Die Versammlung ehrt das Andenken ihres heimgegangenen Präsidenten durch Erheben von den Sitzen.

Der Vorsitzende fährt fort, er sei leider genöthigt, noch weitere Trauermeldungen zu machen. Ebenso plötzlich, wie Victor Meyer, ist am 22. September

Edmund Drechsel,

Professor der physiologischen und pathologischen Chemie und der Pharmakologie in Bern,

in Neapel gestorben. Sein langjähriger Schüler — Hr. Prof. M. Siegfried in Leipzig — hat dem Secretariat den folgenden Nachruf eingesandt:

Wieder hat die physiologische Chemie einen ihrer Meister verloren. Edmund Drechsel starb am Vormittage des 22. Septembers im Laboratorium der zoologischen Station in Neapel in Folge eines Gehirnschlages, aus vollem Schaffen jäh herausgerissen. Ihn betrauern zugleich mit den Jüngern und Freunden der physiologischen Chemie alle Verehrer chemischen Wissens, denn die verschiedensten Gebiete der Chemie geniessen die Früchte seines exacten Forschens.

Edmund Drechsel ist am 3. September 1843 als Sohn des Advocaten und Notars, Dr. jur. Drechsel, in Leipzig geboren. Er besuchte das Thomasgymnasium seiner Vaterstadt und bezog daselbst nach absolvirtem Maturitätsexamen 1860 die Universität, die er ein Jahr später verliess, um in Marburg bei Kolbe zu arbeiten. 1862 kehrte er nach Leipzig zurück und promovirte daselbst 1864. Hierauf siedelte er als Assistent von Volhard nach München über, um nach einem Jahre die gleiche Stellung bei Kolbe in Leipzig anzutreten. Durch ungünstige Veränderung der Vermögensverhältnisse seines Vaters wurde er gezwungen, von seinem Plane, die akademische Laufbahn zu ergreifen, abzustehen und im Jahre 1866 eine Stellung in der Technik in Sclaigneaux in Belgien anzunehmen. Nach vier Jahren, bei Beginn des Krieges 1870, kehrte er nach Deutschland zurück und wurde Assistent und Docent bei Scheerer an der Bergakademie Freiberg.

Drechsel hatte bereits eine Anzahl werthvoller Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen und anorganischen Chemie publicirt und sich vor allem durch die Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure in der Chemie und Biologie einen Namen gemacht. Obgleich er jetzt noch der Physiologie ganz fremd gegenüber stand, bot ihm C. Ludwig 1872 die Stellung des chemischen Assistenten am Leipziger physiologischen Institute, die durch die Berufung Hüfners nach Tübingen frei geworden war, an. Ludwig schätzte in ihm schon damals den unbedingt zuverlässigen, auf das Peinlichste genau arbeitenden Chemiker, dessen Begeisterung für die Wissenschaft ihn die pecuniär sehr günstige Stellung in der Technik mit der rauhen akademischen Laufbahn vertauschen liess. Ludwig war der Ueberzeugung, dass die Aufgaben der physiologischen Chemie nicht von Männern, die sich »auch« mit Chemie beschäftigt haben, gelöst werden könnten, sondern, um seine eignen Worte zu gebrauchen, von Männern, die die ganze Kraft ihres Wesens dem Studium der Chemie zugewendet haben.

Von jetzt ab widmete sich Drechsel fast ausschliesslich der physiologischen Chemie. Die tagtägliche Anregung, die er durch Ludwig in so reichlichem Maasse auf dem Gebiete der Physiologie genoss, erleichterten ihm das Vordringen in dieser Wissenschaft, sodass er bald die grossen Aufgaben der physiologischen Chemie

erkennen und an ihrer erfolgreichen Lösung sich betheiligen konnte. Im Jahre 1875 habilitirte er sich an der philosophischen Facultät Leipzig, wurde 1878 zum ausserordentlichen Professor in der medicinischen Facultät und etwas später von derselben zum Doctor honoris causa ernannt. Bald nach seiner Habilitation hatte er sich mit der Holländerin Esther Hamming vermählt. Seiner Ehe entsprossen zwei Söhne.

Als Leiter der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes hat Drechsel einmal seine eigenen Schüler, die allmählich in immer grösserer Zahl sich einstellten und die Anstellung eines zweiten chemischen Assistenten erforderlich machten, unterrichtet, zweitens den Schülern Ludwigs, die bei Ausführung ihrer Untersuchungen der Chemie bedurften, die Anleitung gegeben. Hier wachte er mit peinlichster Gewissenhaftigkeit über die genaue Ausführung der Methoden. Er war sich bewusst, dass gerade bei physiologisch-chemischen Untersuchungen, wo meistens die Analysen der Controlle durch die theoretischen Formeln entbehren, die grössten Vorsichtsmaassregeln zur Erlangung der richtigen Resultate nothwendig sind. Das Zusammenarbeiten mit Ludwig bildete ein enges Verhältniss wissenschaftlichen und allgemeinen Gedankenaustausches, wie es schöner nicht gedacht werden kann.

In den zwanzig Jahren seiner Leipziger Thätigkeit hat Drechsel, zum Theil gemeinschaftlich mit seinen Schülern, eine grosse Reihe von Untersuchungen ausgeführt, die vorzugsweise dem Gebiete der physiologischen Chemie angehören. Eine Anzahl Arbeiten beschäftigen sich mit dem Eiweiss. Allgemein bekannt sind die zum Theil mit Grübler angestellten Untersuchungen über krystallisirte Eiweissverbindungen. Durch die Analysen dieser schön krystallisirten, von constanter Zusammensetzung erhaltenen Verbindungen konnte ein Einblick in die Molekulargrösse des Eiweisses erhofft werden. Ferner erschien Drechsel die Auffindung sicherer Methoden zur Gewinnung krystallisirter Eiweisskörper oder ihrer Verbindungen erstrebenswerth, weil so zu hoffen war, reine Eiweisskörper als Ausgangsmaterial zu Versuchen über die Constitution des Eiweisses zu erlangen.

Die Versuche Drechsel's über die Spaltung des Eiweisses durch Salzsäure sind weniger in der Hoffnung, einen Einblick in die Constitution des Eiweissmoleküles zu gewinnen, unternommen worden, als in der Absicht, den Mechanismus des Eiweisszerfalles im Thierkörper aufzuklären. Es war bekannt, dass bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Barythydrat Kohlensäure, durch Salzsäure keine Kohlensäure gebildet wird. Drechsel vermuthete, dass bei der Spaltung mit Salzsäure ein Körper entstehe, der durch Barythydrat unter Bildung von Kohlensäure weiter zersetzt würde, und dass dieser Körper zum Harnstoff in naher Beziehung stünde. Er konnte zeigen,

dass bei der Spaltung des Caseïns, ausser den bekannten Amidosäuren, Basen entstehen, die sich aus dem Reactionsgemisch durch Phosphorwolframsäure abscheiden liessen. Es wurden zunächst zwei Basen isolirt, das Lysin und Lysatinin, zu denen die Diamidoessigsäure hinzukam. Die »Lysatinin« genannte Verbindung war thatsächlich die gesuchte, denn sie lieferte bei vorsichtiger Zersetzung mit Barythydrat Harnstoff. Mit Auffindung dieser Thatsache hatte Drechsel das vielfach vergeblich angestrebte Problem gelöst, aus Eiweiss Harnstoff durch Hydrolyse darzustellen. Es war somit bewiesen, dass Harnstoff aus dem Eiweissmoleküle lediglich durch Abbauprocesse entsteht, und dass er auf diese Weise ohne Synthese im thierischen Organismus entstehen kann. Gleichzeitig liess sich zeigen, dass die Menge des so aus dem Eiweisse hervorgehenden Harnstoffes nur einem kleinen Theil des Stickstoffes im Eiweiss entspricht, sodass der vom Thierkörper gebildete Harnstoff zum bei weitem grössten Theile auf andere Art gebildet werden muss.

Mit der Frage, auf welche Weise der Thierkörper Harnstoff erzeugt, hatte sich Drechsel schon seit einer Reihe von Jahren beschäftigt. Nachdem durch frühere Versuche anderer Forscher sicher nachgewiesen worden war, dass aus einfachen stickstoffhaltigen Körpern, wie sie bei dem Abbau des Eiweisses entstehen, aus den Amidosäuren, ja aus Ammoniak, im thierischen Organismus Harnstoff gebildet wird, galt es, experimentell die Frage zu beantworten, durch welche Reactionen dies geschieht. Drechsel hatte gezeigt, dass bei der Oxydation von Glycocoll etc. in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur carbaminsaures Ammon entsteht, und »dass überall, wo Kohlensäure und Ammoniak zusammentreffen, beide sich unter Entstehung von Carbaminsäure, bez. carbaminsaurem Ammon vereinigen.« Er betrachtete demnach diese Verbindungen als die Muttersubstanzen des Harnstoffs. Seine Versuche, aus carbaminsaurem Ammon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung Harnstoff aufzubauen, waren von Erfolg gekrönt. Die Abspaltung von Wasser gelang ihm durch die Elektrolyse mit Wechselströmen, durch schnell auf einander folgende Oxydation und Reduction, also durch Wegnahme von Wasserstoff und Sauerstoff. Weiter glückte es ihm, Carbaminsäure in geringen Mengen im Blute und später in grösseren Mengen im Pferdeharne und somit das Vorkommen der Carbaminsäure im thierischen Organismus nachzuweisen. Eine grosse Freude waren ihm später die Resultate der Versuche Nencki's und Pawlow's, dass nach Ausschaltung der Leber bei Hunden carbaminsaures Ammon im Harne auftritt.

Die Versuche mit Wechselströmen lieferten, ausser dem Nachweis der Bildung von Harnstoff aus carbaminsaurem Ammon, noch mehrere werthvolle Resultate. So zeigten sie die Bildung der Phenoläther-

schwefelsäure in wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur aus Phenol und Schwefelsäure, die Ueberführung des Phenols in Hydrophenoketon, Capronsäure und einfachere Glieder der Fettreihe, unter allmählichem Abbau der grösseren Moleküle in kleinere. Nach Drechsel gehen die Abbauprocesse im thierischen Organismus in ähnlicher Weise wie unter Einwirkung der Wechselströme vor sich, indem z. B. ein Molekül Buttersäure nicht durch gleichzeitige Aufnahme von 10 Atomen Sauerstoff plötzlich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, sondern nach einander in Oxybuttersäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Malonsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure unter stetiger Abspaltung von Wasser und Kohlensäure übergeht. Ebenso finden in analoger Weise, wie die Bildung des Harnstoffes aus carbaminsaurem Ammon, wie die der Phenolätherschwefelsäure aus Phenol und Schwefelsäure durch abwechselnde Wegnahme von Wasserstoff und Sauerstoff mit Hülfe der Wechselströme, die mannigfachen Synthesen im Thierkörper statt. Als einen Beweis dafür, dass ein Oxydationsprocess für das Zustandekommen der Synthese nothwendig ist, führt Drechsel an, dass bei allen Versuchen über Synthesen durch überlebende Organe es sich als nothwendig herausgestellt hat, arterielles Blut zur Durchleitung zu benutzen.

Bisher sind nur die wichtigsten Arbeitsgebiete Drechsel's aus der Leipziger Zeit erwähnt worden. Sehr werthvolle Resultate sind durch eine grosse Anzahl anderer Arbeiten Drechsel's und seiner Schüler geliefert worden; ich erinnere an die Untersuchungen über das Cyanamid, über Platinbasen etc., an die über Cerebrinsubstanzen, über Glycerinphosphorsäuren und über das Jekorin, jenes interessanten, in der Leber zuerst gefundenen, protagonähnlichen Körpers. Ferner rühren aus jener Zeit eine Anzahl kleiner Mittheilungen her, welche Beobachtungen Drechsel's auf dem Gebiete der organischen, anorganischen und analytischen Chemie enthalten und welche Zeugnisse von seiner scharfen Beobachtungsgabe und gründlichen Beschlagenheit auf allen Gebieten der Chemie ablegen. Seine peinlich genaue Arbeitsart, die jede Schwefelbestimmung unter Anwendung von Leuchtgas verwarf und nur die mit dem Spiritusbrenner gelten liess, veranlasste die Construction einer Anzahl vorzüglicher Laboratoriumsapparate, von denen nur die am meisten bekannte Drechsel'sche Waschflasche genannt sei.

Ausserdem war Drechsel in ausgedehntem Maasse schriftstellerisch thätig. Für den Laboratoriumsgebrauch schrieb er seinen »Leitfaden in das Studium der chemischen Reactionen«, der auch in einer wesentlich erweiterten zweiten Auflage erschien, und die »Anleitung zur Darstellung physiologisch-chemischer Präparate«. Von ihm ist »Die Chemie der Absonderungen und Gewebe« in Hermann's Handbuch der Physiologie verfasst, ferner zum Theil die Jahresberichte

über physiologische Chemie (Hofmann-Schwalbe), mehrere Artikel in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, von denen vor allem der über Eiweiss oft citirt wird. Zur Ermöglichung seiner Laufbahn musste er namentlich in den ersten Jahren die Nächte in ausgedehntem Maasse zu schriftstellerischer Arbeit heranziehen und führte dies durch, ohne an seiner Schaffensfreudigkeit im Laboratorium einzubüssen.

Im Jahre 1892 wurde Drechsel als Nachfolger Nencki's nach Bern als ordentlicher Professor der physiologischen und pathologischen Chemie berufen und erhielt dort später zugleich den Lehrauftrag für Pharmakologie. In die Berner Zeit fallen seine und seiner Schüler Untersuchungen über die Kupferoxydulverbindungen der Xanthinkörper, über Kuhcaseïn und Frauencaseïn, über das Paramucin u. a. m., und vor allem über das Jod im thierischen Organismus. In den »Beiträgen zur Chemie einiger Seethiere« berichtet er über das Vorkommen einer jodirten Eiweisssubstanz, des Gorgonins, im hornigen Achsenskelett von Gorgonia Cavolinii, die bei der Spaltung mit Salzsäure u. a. Jodgorgosäure $C_4H_8NJO_2$ liefert. Er war mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen in Neapel beschäftigt, als der Tod seinem Streben und Schaffen ein so plötzliches Ende bereitete. Seine letzte Publication enthält eine vorläufige Mittheilung über das Vorkommen eines Kieselsäureesters in den weissen Bettfedern, also über die erste in der Natur aufgefundene organische Siliciumverbindung.

Bei dem frühen Heimgange Drechsel's betrauert die hinterbliebene Familie den in treuer Fürsorge nie ruhenden Gatten und Vater. Diejenigen, welche das Glück hatten, ihm als Freunde und Schüler nahe zu treten, beklagen den Verlust des anregenden, jederzeit freundschaftlich rathenden Forschers und des edlen Menschen.

Am 18. August starb nach langem Leiden das einheimische Mitglied

Dr. Paul Schottländer

zu Charlottenburg im 53. Lebensjahre.

Derselbe gehörte zu jener recht kleinen Schaar von Privatgelehrten, welche, ausserhalb des akademischen Berufes stehend, in aller Stille unsere Wissenschaft durch grössere Experimentaluntersuchungen bereichern. Geboren am 28. December 1843 zu Berlin, verlebte er die Kindheit in Esthland, kehrte aber mit 12 Jahren nach Deutschland zurück, um zuerst in Braunschweig die Knabenschule und später in Berlin die Realschule zu besuchen. Nach Absolvirung der letzteren studirte er in Zürich und Karlsruhe Chemie,

ging dann für kurze Zeit nach England und Schottland, um in dortigen Fabriken als Volontär thätig zu sein, und trat 1870 in die Newsky Stearin-Fabrik zu St. Petersburg als Gehülfe des Directors ein. Nach drei Jahren übernahm er die Leitung dieses Geschäfts und wurde bald nachher noch Mitdirector einer Petersburger Gesellschaft, welche eine grössere Anzahl von chemischen Fabriken ins Leben rief. Aus diesem grossen praktischen Wirkungskreise schied er 1882, um nach Berlin zurückzukehren und sich von nun an ausschliesslich der wissenschaftlichen Arbeit zu widmen. Schon im reifen Lebensalter stehend, erwarb er 1884 zu Würzburg den Doctortitel und gründete im folgenden Jahre in Charlottenburg ein prächtig ausgestattetes Privatlaboratorium. Länger als 10 Jahre hat er sich hier mit wissenschaftlichen Experimentaluntersuchungen beschäftigt, bis er in schwere Krankheit und Siechthum verfiel.

Von den Arbeiten Schottländer's ist hervorzuheben eine ausgedehnte Untersuchung über die Verbindungen des Goldes, welche er schon in Petersburg begonnen und in Berlin fortgesetzt hat. Weitere Studien betreffen die Metalle der Cergruppe, das colloidale Gold, die Anwendung des Spectroskops zur Bestimmung des Extinctionscoëfficienten nach Vierordt's Methode und das Triammoniumorthophosphat.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der verstorbenen Mitglieder Edmund Drechsel und Paul Schottländer von den Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst sodann Hrn. Professor Richard Meyer, welcher aus Braunschweig hierhergeeilt ist, um der Ehrung seines vielgeliebten Bruders beizuwohnen und gewiss mit Wehmuth der Zeit gedacht hat, in welcher sein Bruder an dieser Stelle jugendfrisch die Ergebnisse seiner ersten Arbeiten mitzutheilen pflegte. Er begrüsst ferner die auswärtigen Mitglieder, Hrn. Prof. W. Nernst aus Göttingen, Hrn. Dr. F. Quincke aus Glauchau, Hrn. Dr. Mjöen aus Christiania, sowie den als Gast der Sitzung beiwohnenden Hrn. Dr. W. Sklarek (Berlin).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn.:

Oppenheimer, M., München;
Frank-Kamenetzki, A., } Karlsruhe;
Frankenstein, W., }
Herter, Dr. C. A., New York City;
Ruschhaupt, W., Heidelberg;
Vogel, J., } Berlin;
Lücke, G., }

Alway, Dr. T. J., Vittoria;
Sideuer, Prof. C. T., Minneapolis;
Walker, A. J., Killygowon;
Ladisch, C., München;
Bone, Dr. W. A., London;
Fränkel, Dr. S., Wien.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Gieseke, Dr. Adolf, Eikendorf b. Schönebeck (durch A. Michaelis und R. Stoermer);
George, Henry, Ingenieur-Chemiker der Société française de couleurs d'aniline, Pantin (Seine) (durch Ch. Gassmann und L. v. Goldberger);
Capen, H. E., President of Tufts Collegs, Tufts College Mass. (durch J. E. Bucher und V. L. Leighton);
Dudley, Dr. Chas. B., Chief Chemist of the Pennsylvania Railroad, Altoona (Pa.)
Ewell, Erwin E., First assistent Chemist in the United States Department of Agriculture, Washington (D. C.) (durch H. W. Wiley und A. Pinner);
Mautner, Apotheker Dr. A., Cöthen (Anhalt) (durch P. Jannasch und L. Gattermann);
Kiebitz, Dr. C. R., Brüderstr. 34, Leipzig (durch E. Beckmann und H. Reckleben);
Volger, Dr. Franz, Coepenickerstr. 102 II, Grünau b. Berlin (durch P. J. Meyer und W. Pfitzinger);
Petersen, Ferdinand, i. F. Ferd. Petersen & Co., Anilinfabrik, Schweizerhalle b. Basel (durch Th. Tesse und Fr. Fichter);
Aykroyd, Henry E., Duckworth Lane, Thornfield, Bradford [Yorkshire] (durch F. W. Richardson und A. G. Perkin);
Biltz, Wilhelm, Kapaunenstr. 6, Greifswald (durch P. Jacobson und R. Stelzner).

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 6. October 1897.

Der Vorsitzende bemerkt, dass die Beschlussfassung über den in No. 44 dieses Protocolls erwähnten Antrag deshalb vertagt sei, weil der Vorstand erst ein Urtheil darüber gewinnen wolle, ob durch die geplante Aenderung dem Wunsche einer grösseren Mitgliederzahl entsprochen werden würde, und ob andererseits nicht viele regel-

mässige, an den Montag gewöhnte Besucher unserer Sitzungen in jener Aenderung eine Erschwerung des Besuchs erblicken würden. Er richte daher an die Mitglieder — einheimische wie auswärtige — die Bitte, dem Secretariat ihre Stellung zu dem Antrag kundzugeben.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

880. Vender, V. La fabricazione dell' acido solforico, dell' acido nitrico, del solfato sodico, dell' acido muriatico. Milano 1897.
881. Gersi, J. Leghe metalliche. Milano 1897.
882. Gabba, L. Manuale del chimico e dell' industriale. Milano 1897.
883. Peters, Franz. Angewandte Elektrochemie. I. Bd.: Die Primär- und Secundär-Elemente. Wien, Pest, Leipzig 1897.
884. Křížkovský, O. Tabelle zur Bestimmung des Reinheits-Quotienten in Dünnsäften von 9—13° Brix. Wien, Pest, Leipzig 1897.
885. Buchner, Georg. Lehrbuch der Chemie mit besonderer Berücksichtigung des für das Leben Wissenswerthen etc. I. Theil: Chemie der Nichtmetalle und Metalle. Regensburg 1897.
886. Hirsch, B. und Siedler, P. Die Fabrication der künstlichen Mineralwässer und anderer moussirender Getränke. 3. Aufl. Braunschweig 1897.
887. Wiedemann, Eilhard und Ebert, Hermann. Physikalisches Practicum. 3. Aufl. Braunschweig 1897.
888. Müller's, Dr. John. Grundriss der Physik. Bearb. von O. Lehmann. 14. Aufl. Braunschweig 1897.
889. Frühling und Schulz's Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte etc. 5. Aufl. Hrgbn. von R. Frühling. Braunschweig 1897.
890. Remsen, Ira. Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. Tübingen 1897.
891. Meyer, Hans. Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. Berlin 1897.
892. Benedikt, Rud. Analyse der Fette und Wachsarten. 3. Aufl. Hrgbn. von F. Ulzer. Berlin 1897.
893. Kahlbaum, Georg W. A. Studien über Dampfspannkraftmessungen. In Gemeinschaft mit C. G. Wirkner und anderen Mitarbeitern. II. Abthl. I. Hälfte. Basel 1897.
894. Gamgee, Arthur. Die physiologische Chemie der Verdauung mit Einschluss der pathologischen Chemie. Deutsche Ausgabe und Neubearbeitung von Leon Asher und H. R. Beyer. Leipzig und Wien 1897.
895. Ulzer, F. und Fränkel, A. Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Berlin 1897.
896. Hertzka, Adolf. Photographische Chemie und Chemikalienkunde. Berlin 1896.
897. Wischin, Rud. Vademecum des Mineralölchemikers. Braunschweig 1896.
899. Albrecht, Gust. Die Elektricität. Heilbronn a. N. 1897.
900. Schwartze, Theod. Katechismus der Elektrotechnik. 6. Aufl. Leipzig 1896.
901. Klein, Jos. Chemie, Anorganischer Theil. Leipzig 1897.

902. Bendt, Franz. Katechismus der Differential- und Integral-Rechnung. Leipzig 1896.
903. Bersch, Wilhelm. Handbuch der Maass-Analyse. Wien, Pest, Leipzig 1897.
904. Andés, Louis Edgar. Animalische Fette und Oele. Wien, Pest, Leipzig 1897.
905. Plattner's, Friedrich Carl, Probirkunst mit dem Löthrohre. 6. Aufl. Bearb. von Friedrich Kolbeck. Leipzig 1897.
906. Hannecke, Paul. Das Celloidinpapier, seine Herstellung und Verarbeitung. Berlin 1897.
907. Parzer-Mühlbacher, A. Photographische Aufnahmen und Projection mit Röntgenstrahlen mittelst der Influenz-Elektrisiermaschine. Berlin 1897.
908. Kahlbaum, Georg A. W. Monographien aus der Geschichte der Chemie, Hrgbn. von —. I. Heft. Die Einführung der Lavoisier'schen Theorie im Besonderen in Deutschland. Ueber den Antheil Lavoisier's an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase; von G. W. A. Kahlbaum und August Hoffmann. Leipzig 1897.
741. Bunge, N. Cursus der chemischen Technologie. 3. Lfrg. Kiew 1897. (Russisch.)
909. Panaotovic, J. P. Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. Leipzig 1897.
753. Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie; von H. E. Roscoe und A. Classen. 3. Aufl. II. Bd, 2. Abthlg. Braunschweig 1897.
910. Hewitt, J. T. Organic chemical manipulations. London, New-York 1897.
804. Thoms, Hermann. Die Arzneimittel der organischen Chemie. 2. Aufl. Berlin 1897.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
E. Fischer.	A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 6. October 1897.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder E. Fischer, S. Gabriel, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, H. Thierfelder, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

40. Der Vorstand nimmt Kenntniss von einem neuerdings eingegangenen »Rapport de la Sous-Commission française pour la réforme de la nomenclature chimique«.

44. Ein auf Veranlassung mehrerer auswärtiger Mitglieder vom General-Secretär gestellter Antrag, die »zusammenfassenden Vorträge«

auf besondere, am Sonnabend abzuhaltende Sitzungen zu verlegen, damit ihr Besuch den auswärtigen Mitgliedern erleichtert wird, wird vertagt.

46. Der Vorstand nimmt Kenntniss von der Anzeige der Gründung eines »Vereins österreichischer Chemiker in Wien«, dessen Zweck die Wahrung der Interessen und die Förderung des collegialen und fachlichen Verkehres der österreichischen Chemiker im Allgemeinen, der akademisch gebildeten im Besonderen, mit Ausschluss aller politischer Tendenzen, ist.

47. Der Vorstand beschliesst, dass Hrn. Privatdocent Dr. A. Reissert, welcher mit dem 1. October d. J. seine Stellung als Gehülfe der Redaction der »Berichte« niedergelegt hat, in einem Schreiben der Dank für die langjährigen hervorragenden Dienste ausgesprochen wird, welche er der Gesellschaft geleistet hat.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
E. Fischer.	A. Pinner.

Mittheilungen.

394. O. F. Wiede: Ein Chromtetroxyd und Salze der Ueberchromsäure.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Fügt man Wasserstoffsuperoxyd zu der angesäuerten Lösung eines Alkalichromates hinzu, so entsteht, wie Barreswil[1]) 1847 zuerst beobachtet hat, eine unter Sauerstoffentwickelung rasch verschwindende intensive Blaufärbung, die beim Schütteln mit Aether zum Theil in denselben übergeht. Trotzdem diese dem Analytiker wohlbekannte Reaction schon vielfach Anlass zu Untersuchungen gegeben hat, ist unsere Kenntnis der als »Ueberchromsäure« bezeichneten blauen Verbindung bisher eine noch sehr ungenaue und unzureichende geblieben. Selbst die energischen Versuche Moissan's[2]), den färbenden Körper durch Verdunsten des Aethers bei Kälte zu isoliren, führten zu keinem befriedigenden Resultat; und auch die vielfach versuchte relative Bestimmung des Sauerstoff- und Chrom-Gehaltes der ätherischen Lösung konnte die Aufstellung einer sicheren Formel nicht ermöglichen. Nach Barreswil[3]) kommt der Ueberchromsäure die Formel $Cr_2O_7 + H_2O$,

---

[1]) A. ch. [3] **20**, 364. [2]) Compt. rend. **97**, 96. [3]) l. c.

nach Fairley[1]) $CrO_6 + 3H_2O$ zu; Moissan schliesst auf die Zusammensetzung $CrO_3 + H_2O_2$ und Berthelot[2]) auf $2HCrO_4 + H_2O_2$. Einer Salzbildung schien die Ueberchromsäure vollkommen unfähig zu sein, da sowohl die wässrige, als auch die ätherische Lösung derselben beim Hinzufügen von Alkalien unter lebhafter Sauerstoffentwickelung sofort zersetzt wird. Zwar glaubte Péchard[3]) eine braun gefärbte, amorphe Baryumverbindung der erwähnten Säure isolirt zu haben, als er abgekühltes Barytwasser zu der mit Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss versetzten Chromsäurelösung hinzugab. Indessen ist die von ihm aus dem entstandenen Niederschlag durch Zusatz von Schwefelsäure erhaltene Blaufärbung wohl nur auf gleichzeitig mit Baryumchromat ausgefallenes Baryumsuperoxyd zurückzuführen.

Auf eine etwas andere Weise wie Péchard will C. Häussermann[4]) ein Natriumsalz der Ueberchromsäure von der Zusammensetzung $Na_6Cr_2O_{15} + 28$ bis $30H_2O$ erhalten haben, indem er Natriumsuperoxyd unter Umrühren in eine abgekühlte, dünnflüssige Paste von Chromhydroxyd eintrug. Obgleich ich erst in letzter Stunde auf die erwähnte Abhandlung aufmerksam wurde und den darin beschriebenen Körper keiner eingehenden Untersuchung unterziehen konnte, so glaube ich nach meinen bisherigen Beobachtungen bereits sagen zu dürfen, dass in diesem vielleicht eine Molekülverbindung von Chromat mit Natriumsuperoxyd und Wasser, aber kein Ueberchromsäuresalz vorliegt. Es ist mir wenigstens seither nicht gelungen, mit fixen Alkalien und Ueberchromsäurelösung etwas anderes als Chromat zu isoliren.

Anders verhält sich jedoch die Ueberchromsäure unter gewissen Bedingungen gegenüber Ammoniak.

Im Folgenden sollen die Resultate der diesbezüglichen Untersuchung kurz wiedergegeben werden.

Als Ausgang für das Studium der Ueberchromsäure wählte ich wegen ihrer verhältnissmässig grossen Beständigkeit und Reinheit die ätherische Lösung. Dieselbe wurde stets in der Weise bereitet, dass ca. 10 g krystallisirtes Chromsäureanhydrid in $^1/_2$ L eiskaltem Wasser gelöst, hierzu ca. 500 g alkoholfreier, in Eis und Salz gekühlter Aether und ca. 100 ccm einer reinen, 10-procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt wurden. Durch kräftiges Schütteln wurde die Ueberchromsäure der wässrigen Lösung soweit als möglich entzogen, letztere aus dem Scheidetrichter abgelassen und die an den Wandungen anhängende Chromsäure durch mehrmaliges Spülen mit Eiswasser entfernt. Bringt man nun die noch eiskalte ätherische Flüs-

---

[1]) Ch. N. **33**, 237.
[2]) Compt. rend. **108**, 25, 157, 477.
[3]) Compt. rend. **113**, 39.
[4]) Journ. f. pr. Chem. **48**, 70 (1893).

sigkeit mit wässrigem Ammoniak zusammen, so bemerkt man bei vorsichtigem Zufliessen des Aethers, dass sich derselbe an der Einlaufstelle trüb dunkelbraun und weiterhin trüb hellbraun färbt, ohne dass eine Gasentwickelung hierbei zu constatiren wäre. Nur wenn die Zutheilung des Aethers zu rasch erfolgt oder wenn er vorher ungenügend gekühlt war, tritt ein Zerfall des augenscheinlich entstandenen Reactionsproductes unter Sauerstoffabgabe ein. Kühlt man aber auch noch die Ammoniakflüssigkeit auf 0^0 ab und sorgt man beim Zufliessenlassen durch Umschütteln für eine rasche Vertheilung der Ueberchromsäure, so kann man die ganze Menge der ätherischen Ueberchromsäurelösung ohne sichtbare Zersetzung mit ca. 50 ccm concentrirtem Ammoniak vereinigen. Bei weiterem Stehen in der Kälte wird der Aether schliesslich farblos und hat sich alsdann der wässrige Theil der Flüssigkeit tief braun gefärbt. Nach einiger Zeit nimmt diese eine hellere Farbe an und scheidet dabei eine geringe Menge eines grünbraunen amorphen Niederschlages ab, der sich innerhalb von ca. 24 Stunden noch um einiges vermehrt. Der überstehende Aether kann nun abgegossen und die wässrige Flüssigkeit von dem pulverförmigen Körper mit der Saugpumpe abgesaugt werden. Der Filterrückstand wird darauf mit 10-procentigem Ammoniak in ein Kölbchen gespült, durch gelindes Erwärmen auf $50-60^0$ zur Lösung gebracht und zur völligen Reinigung filtrirt. Beim Abkühlen des Filtrates sieht man alsbald feine, hellbraune Nädelchen sich abscheiden, die sich beim längeren Belassen in der Flüssigkeit zu bis $^1/_2$ cm langen, dann dunkelbraunen Nadeln ausbilden. Nach 24-stündigem Verweilen in der Mutterlauge ist die Krystallisation in der Hauptsache beendet und können die Krystalle auf einem Filter gesammelt werden. Durch Nachwaschen mit absolutem Alkohol und Aether wird die Verbindung völlig rein und ist nach einstündigem Trocknen im Exsiccator über Aetzkali in einer Ammoniakatmosphäre zur Analyse geeignet. Die Ausbeute aus $^1/_2$ L angewandtem Aether beträgt $0.5-1$ g reiner Substanz. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung völlig einheitlich. Sie stellt sich als in langen, braunen, doppelbrechenden Prismen krystallisirt, mit schwachem Pleochroismus aus Braun in Hellbraun und rechtwinkeliger Auslöschung ausgestattet dar. Das Krystallsystem liess sich wegen der sehr dünnen Ausbildung nicht sicher feststellen, scheint aber quadratisch zu sein. Es muss noch erwähnt werden, dass die Krystalle bei sehr raschem Abkühlen der heissen Lösung auch noch tafelförmig, mit rechtwinkeligen Umrissen versehen, auftreten können. Die Analyse der so aussehenden Krystalle hat die Identität derselben mit den prismatisch ausgebildeten bestätigt, wie die durch + hervorgehobenen Werthe beweisen.

Die Analyse ergab in den meisten Punkten gut stimmende Werthe für die Formel: $(CrO_4) . 3NH_3$.

	Berechnete	Gefundene Procente
Cr	31.1	30.6, 30.5, 31.7 +, 32.3 +
N	25.2	28.1, 28.3, 26.1, 27.4 +, 26.6 +
NH_3	30.5	29.6, 31.0 +, 29.4 +
H	5.4	5.9, 5.85 +

Zur Chrombestimmung wurde die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, die überschüssige Säure abgedampft und der Rückstand geglüht. Der Stickstoff wurde nach der Methode von Dumas gemessen. Trotzdem die Verbrennung so vorsichtig als möglich geleitet wurde, waren doch Explosionen der Substanz im Rohre unvermeidlich. Auf solche allein sind die zum Theil grossen Fehler im Stickstoff zurückzuführen, indem ein Theil des freigewordenen Wasserstoffs das Kupferoxyd unverbrannt passiren konnte. Das Ammoniak ist durch Destillation mit verdünnter Natronlauge in $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure übergetrieben und die überschüssige Säure zurücktitrirt worden.

Um die in dem neuen Körper vorliegende Oxydationsstufe zu erkennen, habe ich sowohl das aus verdünnter Jodwasserstoffsäure ausgeschiedene Jod bestimmt, als auch den durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Sauerstoff volumetrisch gemessen. Letzterer Weg hat sich bei einer später zu beschreibenden Verbindung als sehr brauchbar erwiesen, bei diesem Körper jedoch zu geringe und schwankende Werthe ergeben. Dagegen liefert hier die Titration gut übereinstimmende Zahlen. Es ergab sich ein Sauerstoffverlust von 1) 23.7 pCt., 2) 23.9 pCt., 3) 23.8 pCt., 4) 24.0 pCt., 5) 23.9 pCt., 6) 23.7 pCt. und 7) 23.7 pCt.

Aus der Abgabe von 5 Sauerstoffäquivalenten auf ein Chrom berechnen sich 23.9 pCt. — Der Umschlag der titrirten Lösung aus Braun in das Violet des entstehenden Chromisalzes ist auch ohne Stärkelösung scharf zu erkennen. Um die eventuelle Zersetzung des Jodkaliums durch den Sauerstoff der Luft und durch den Einfluss des Lichtes zu verbindern, ist bei den 2 letzten Analysen ein continuirlicher Kohlensäurestrom in die Flüssigkeit sowohl während der Titration selbst als nachher im Dunkeln eingeleitet worden. Selbst nach mehreren Stunden konnte jedoch keine erneute Jodausscheidung constatirt werden.

Wie bereits erwähnt, ist die neue Verbindung in verdünntem Ammoniak mit brauner Farbe löslich, ebenso in Wasser, hierin jedoch anscheinend nur unter theilweiser Zersetzung. In allen anderen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich. Beim trocknen Erhitzen verpufft er schon bei sehr niederer Temperatur mit starker Feuererscheinung unter Verstieben sehr voluminöser Chromoxydflocken. Gegen starke Säuren jeder Concentration wie gegen fixe Alkalien ist er gleich unbeständig; in beiden Fällen wird Sauerstoff frei gemacht.

Nur von schwachen Säuren wie Essigsäure werden die Krystalle äusserlich unverändert gelassen. Beim Behandeln mit allen zersetzenden Säuren tritt Reduction des Chroms zu Chromisalz ein. Mit Alkalien entsteht ein Chromat.

Ueberschichtet man ca. 1 Decigramm der Substanz mit alkoholfreiem Aether, fügt hierauf wenige Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelsäure hinzu und schüttelt das Ganze sofort kräftig durcheinander, so färbt sich unter Entweichen von Sauerstoff der überstehende Aether mit der bekannten indigblauen Farbe der Ueberchromsäure.

Anfänglich schien der zu hoch gefundene Stickstoffgehalt der Substanz darauf hinzudeuten, dass darin ein Stickstoffatom auf 2 Chrom mehr vorhanden sei und dass dieses in anderer Form als im Ammoniak anwesend sei. Aehnlich wie man für die noch wenig erforschte Osmiamsäure eine Osmiumstickstoffbindung annimmt, konnte hier vielleicht eine Imidogruppe die Bindung zwischen 2 Chromatomen übernommen haben. War dies der Fall, so hätte sich jedoch die Ausnahmestellung des einen Stickstoffatoms noch in anderer Weise als durch die Analyse zu erkennen geben müssen, wofür ich jedoch keine Anhaltspunkte finden konnte. So versuchte ich den Wasserstoff des vermuthlichen Imidorestes bei der Entstehung des Körpers durch eine Phenyl- resp. Methyl-Gruppe zu ersetzen, indem ich einmal Anilin, das andere Mal Monomethylamin zu dem concentrirten, wässrigen Ammoniak hinzugab, in der Erwartung, dass bei der Bildung der Imidogruppe zunächst die substituirten Ammoniake zum Aufbau des Moleküls verwendet würden. Beide Male entstanden jedoch nur die langen braunen Prismen oder die ebenso gefärbten Plättchen, deren Analyse, wie an den markirten Zahlen oben gezeigt wurde, auf den schon früher erhaltenen Körper stimmt. Wie dann auch die Analyse bestätigte, ist daraus zu schliessen, dass in der neuen Chromverbindung keine Imidogruppe anzunehmen ist, dass sämmtlicher Stickstoff in Form von Ammoniak vorhanden ist, und dass allen Ammoniakmolekülen die gleiche Rolle zukommt.

Um diese nun noch eingehender zu erforschen, versuchte ich einmal das flüchtige Alkali in der fertigen Substanz durch fixes Alkali zu verdrängen. Selbst in der Kälte tritt jedoch dabei gänzlicher Zerfall der Substanz ein; und wendet man bei der Darstellung derselben concentrirtes Kalium- oder Natrium-Hydroxyd an Stelle von concentrirtem Ammoniak oder ein Gemenge von beiden an, so hat man schliesslich stets nur ein Alkalichromat in den Händen. Das Ammoniak kann sich also in der vorliegenden Verbindung nicht durch fixes Alkali vertreten lassen.

Obwohl sich nun bei der Behandlung der beschriebenen Verbindung mit zersetzenden Säuren das Ausgangsproduct, die blaue

Ueberchromsäure wieder erhalten lässt, so schien es doch von vornherein nicht, als wenn ihr die blaue in Aether lösliche Verbindung noch zu Grunde läge. Denn käme dieser im Aether gelöst die Formel $Cr\,O_4$ zu, so liesse sich nicht einsehen, weshalb die intensiv blaue Farbe ihrer Moleküle beim Hinzutritt farbloser Krystallammoniakmolekeln in die schwach gefärbte, braune Verbindung übergehen sollte.

Es schien vielmehr, als wenn das Ammoniak bei der Darstellung des Körpers $(Cr\,O_4)\,3\,NH_3$ eine reducirende Wirkung auf die Ueberchromsäure ausgeübt hätte, wie dies ähnlich mit Ammoniak und Uebermangansäure geschieht, indem das flüchtige Alkali diese zum Dioxyd reducirt und sich selbst zu Stickstoff oxydirt.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung hat sich dann auch das Vorhandensein einer noch höheren Sauerstoffverbindung des Chroms, als sich in dem Körper $(Cr\,O_4)\,3\,NH_3$ repräsentirt, bestätigt.

Da sich das Ammoniak derartig reactionsfähig gegen die ätherische Ueberchromsäurelösung verhielt, versuchte ich des Weiteren mit verschiedenen, reinen, substituirten Ammoniaken auf dieselbe einzuwirken. So gab ich in getrennten Portionen einmal reines Anilin, dann Chinolin und Pyridin zu der ätherischen Flüssigkeit hinzu. Aber sowohl Anilin als Chinolin erlitten nach kurzer Zeit eine tiefergehende Zersetzung, indem Chromsäure gebildet und braune, undefinirbare Harze abgeschieden wurden. Nur die mit Pyridin versetzte Lösung zeigte etwas grössere Beständigkeit, wurde jedoch nach ca. 12 Stunden ebenfalls zersetzt. Es mag hieran der hohe Wassergehalt des Aethers theilweise die Schuld tragen. Doch lässt sich ihm das Wasser durch Trocknen mit Chlorcalcium nicht in der gewünschten Weise entziehen, ohne dass vor Beendigung bereits vollständige Zersetzung der Ueberchromsäure eingetreten ist. Da das freiwillige Verdunsten des Aethers an der Luft zu viel Zeit beansprucht und dabei die blaue Substanz zerfällt, wurde er durch einen kräftigen künstlichen Luftzug abgeblasen. Derselbe wurde in der Weise erzeugt, dass mittels einer rasch rotirenden Turbine ein schiffsschraubenförmig gebogenes Kartenblatt in Bewegung gesetzt wurde. Auf diese Weise konnte $^1/_2$ L Aether in ca. 15 Minuten völlig verdunstet werden. Diese Art der Entfernung des Aethers bietet hier den grossen Vortheil, dass tiefe, für die Erhaltung der Substanz günstige Kältegrade hervorgerufen werden können. Giesst man ca. $^1/_2$ L der durch Fliesspapier filtrirten und so von allem äusserlich anhaftenden Wasser befreiten ätherischen Ueberchromsäurelösung in eine flache Schaale, giebt ca. 3 g reines Pyridin zu und verflüchtigt nun den Aether auf die beschriebene Weise, so hinterbleibt schliesslich nur noch eine blaue, in der Hauptsache aus Eis bestehende Masse, die schliesslich, nachdem aller Aether verdampft ist, schmilzt und dabei eine reichliche

Menge von blauen Schüppchen hinterlässt. Dieselben wurden sofort auf einen porösen Thonteller gestrichen, um sie von dem anhaftenden Wasser zu befreien. Doch eignen sich die auf diesem Wege abgeschiedenen Krystalle wegen allzu grosser Unreinheit noch nicht zur Analyse. Man erhält die Substanz erst völlig rein und, was für ihre Haltbarkeit von Wichtigkeit ist, nahezu wasserfrei, wenn man eine Spur des gewonnenen Productes in die gesättigte, mit Pyridin versetzte Ueberchromsäurelösung einimpft. Nach wenigen Minuten bereits beginnt die Ausscheidung der im Aether nicht zu leicht löslichen Substanz, indem blaue, farnkrautartige Gebilde an den Wandungen der Schaale anschiessen. Nach ca. 10 Minuten ist die Krystallisation in der Hauptsache vollendet, und kann der überschüssige Aether weggegossen werden.

Nach dem Trocknen der gesammelten Krystalle im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stellen sich diese als dünne, dunkelblaue, glänzende Plättchen von rhombischen Umrissen dar. Die Krystallform war indessen nicht mit Sicherheit zu erkennen, doch schien sie asymmetrisch zu sein. Unter dem Mikroskop zeigen dünne Tafeln eine prachtvoll indigblaue Durchsicht. Sie erwiesen sich als doppelbrechend. Die Polarisationsfarben wechseln aus tief Indigblau in Hyacinthrot. Nach mehrstündigem Verweilen im Vacuum schien die Substanz zur Analyse geeignet. Dieselbe ergab folgende Werthe für

$$CrO_5 HC_5 H_5 N.$$

	Berechnete	Gefundene Procente
Cr	24.5	24.3, 24.2, 24.3*, 24.3*.
N	6.6	8.2, 7.7, 7.2.
C	28.3	30.1, 29.5,
H	2.83	3.53, 3.12.

Die recht beträchtlichen Abweichungen von den berechneten Werthen im Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind theils auf der Substanz noch anhaftendes Pyridin, theils auf die bei dem letzt beschriebenen Körper angegebenen, hier noch stärker hervortretenden Schwierigkeiten zurückzuführen. Ein Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether war der Zersetzlichkeit wegen unthunlich. Die Analysen wurden in der Hauptsache in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Da die Substanz nach der Zersetzung mit Salpetersäure nach dem Eindampfen verpufft, wurde bei den mit * versehenen Bestimmungen das Chrom mit Ammoniak gefällt. Die Verbrennung sowie die Stickstoffbestimmung bereiten wegen der grossen Explosivität der Verbindung erhebliche Schwierigkeiten. Doch wurden dieselben durch Wahl sehr weiter Verbrennungsrohre und Mischen der Substanz mit einer grossen Menge von Bleichromat oder Kupferoxyd soweit als möglich überwunden. Zur Titration eignet sich der

blaue Körper seiner Wasserunlöslichkeit wegen nicht. Es nimmt eine solche immer mehrere Stunden in Anspruch. Die dabei gewonnenen Resultate waren unbefriedigend. Vielleicht geht ein Theil des austretenden Sauerstoffs zur Oxydation des Pyridinringes verloren. Doch bietet sich hier zur directen Sauerstoffbestimmung in der volumetrischen Methode ein einwandsfreier Weg dar. Dazu wurde sowohl der durch verdünnte Schwefelsäure, als durch concentrirte Kalilauge aus der Verbindung freigemachte Sauerstoff gemessen. Eine abgewogene Menge Substanz wird in ein trocknes Erlenmeyer-Kölbchen gebracht. Der zum Verschluss desselben dienende Stopfen besitzt 3 Bohrungen. Durch die eine führt eine Röhre, welche mit dem Kohlensäureentwickeler in Verbindung steht, bis fast auf den Boden des Gefässes; durch die zweite ein kleiner mit verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Kalilauge gefüllter Tropftrichter und durch die dritte das Ableitungsrohr nach dem Azotometer. Nachdem alle Luft durch Kohlensäure aus dem Apparat verdrängt ist, wird der Gasstrom unterbrochen und die Zersetzungsflüssigkeit zugelassen. Der Zerfall der Substanz beginnt alsbald und wird durch gelindes Erwärmen noch beschleunigt. Das frei gewordene Gas wird nun durch Kohlendioxyd in's Azotometer übergetrieben und dort über concentrirter Kalilauge aufgefangen. Das Volumen des so gewonnenen Gases wurde nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur abgelesen, darauf frisch bereitete alkalische Pyrogallollösung durch den Hahn zufliessen lassen, bis aller Sauerstoff absorbirt war und nach 3 Stunden wieder abgelesen. Nur die Zahl der absorbirten Cubikcentimeter wurde in Rechnung gezogen. Danach sind 1) 22.8 pCt. und 2) 22.7 pCt. Sauerstoff aus der Verbindung abgeschieden worden. Für 6 Sauerstoffäquivalente auf 1 Chrom berechnen sich aus der aufgestellten Formel 22.6 pCt. Das Chrom geht hierbei in Chromisalz über.

Bei der Zersetzung mittels concentrirter Kalilauge wurden 11.9 pCt. Sauerstoff beobachtet und 11.3 pCt. berechnet. Daraus geht hervor, dass durch Alkali bloss 3 Sauerstoffäquivalente von der Substanz abgegeben werden. Die Endproducte der Zersetzung sind hierbei Chromat und, wie am Geruche erkennbar, Pyridin.

In ganz trocknem Zustande ist die Ueberchromsäurepyridinverbindung wochenlang beständig, in etwas feuchtem Zustande tritt allmählicher Zerfall zu Chromsäure und einem braunen Harz ein. Trocken erhitzt erfolgt oft noch weit unter Wasserbadtemperatur eine von blendend weisser Lichterscheinung begleitete Explosion. Dabei wird Chromoxyd in leichten, voluminösen Flocken weit umhergeschleudert. Bisweilen bedarf es gar keiner Wärmezufuhr, um die plötzliche Zersetzung des Salzes einzuleiten. An einem heissen Sommertage kann dieselbe schon von selbst erfolgen. Man thut deshalb gut, den Exsiccator mit der Substanz stets in Eis zu stellen und

beim Wägen und Operiren mit derselben mit Schutzbrille zu arbeiten. Um die Gewalt der Explosion zu illustriren, will ich anführen, dass ca. 1 g des Salzes in einem Wägegläschen im Exsiccator explodirte, wobei eine darin befindliche Krystallschaale völlig zertrümmert wurde. Der fest aufsitzende Deckel wurde mit heftigem Knall abgehoben und durch das geschossartig wirkende Wägeröhrchen ein thalergrosses Stück aus dem starken Glase herausgeschlagen. Auch beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure oder concentrirtem Alkali sind schon kleine Explosionen ausgelöst worden.

Wie schon weiter oben mitgetheilt, ist das neue Salz gänzlich unlöslich in Wasser, löslich aber in fast allen neutralen organischen Lösungsmitteln mit prächtig indigblauer Farbe. In wasserhaltigen Solventien tritt sehr bald Zersetzung ein, in wasserfreien ist es längere Zeit beständig. Gegen Permanganat in saurer Lösung ist der Körper ziemlich lange beständig, nur ganz allmählich erfolgt Zerfall unter Sauerstoffentwickelung. In diesem, wie in dem durch verdünnte Schwefelsäure abgespaltenen Sauerstoff liess sich mit Jodkaliumstärke- und Bleiacetatpapier kein Ozon nachweisen.

Die Ueberchromsäure oder deren Anhydrid ist noch zersetzlicher, als das Manganheptoxyd und scheint im freien Zustande überhaupt nicht existenzfähig zu sein. Während sich dieses durch Eintragen von Kaliumpermanganat in höchst concentrirte, stark abgekühlte Schwefelsäure in Form von violetten Tröpfchen abscheiden lässt, wird das Pyridinsalz der Ueberchromsäure dabei unter Flammenerscheinung zersetzt.

Die Löslichkeit der neuen Verbindung in Benzol ermöglichte eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode. Die Substanz war dazu vorher 6 Stunden im Vacuum-Exsiccator über Aetzkali getrocknet worden, um sicher alle Feuchtigkeit zu entfernen. Das Benzol wurde zur Reinigung viermal umkrystallisirt.

Molekulargewichtsbestimmung.

Lösmittel	angew. Substanz	Depression
29.59 g Benzol	$x_1 = 0.859$	0.066^0

Gefundenes Molekulargew. $x_1 = 220$.

An weiteren Bestimmungen mit fortschreitender Concentration wurde ich hier durch die Explosion der Substanz verhindert. Eine zweite Bestimmung mit neuem Material ergab folgende Werthe:

Lösmittel	angew. Substanz	Depression
31.14 g Benzol	x_1 0.0740	0.550
	x_2 0.1334	0.103
	x_3 0.2042	0.138

Gefundenes Molekulargew. $x_1 = 216$; $x_2 = 208$;
für $CrO_5H . C_5H_5N$ berechnetes Molekulargew. = 212.

Bei der dritten Zugabe von Substanz erfolgte die völlige Lösung der Krystalle nicht mehr.

Aus den oben gewonnenen Zahlen geht hervor, dass der Ueberchromsäurepyridinverbindung in benzolischer Lösung das einfache Molekül der Analyse zukommt.

Nachdem sich die Pyridinverbindung in so einfacher Weise hatte darstellen lassen, war die berechtigte Hoffnung vorhanden, dass auch noch andere Verbindungen dieser Art existenzfähig seien. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es, mit Anilin in folgender Weise einen schön krystallisirenden Körper abzuscheiden.

Versetzt man $^1/_2$ L der wie früher dargestellten Ueberchromsäurelösung mit ca. 5 g reinem Anilin, so kann man einen augenblicklichen Umschlag der indigblauen Färbung mehr in's Violette hinüber beobachten. Es scheidet sich aber dabei zunächst noch keine krystallisirte Verbindung ab und auch, wenn man den Aether rasch verdunstet, wie es beim Pyridin geschehen ist, hinterbleibt schliesslich nichts als eine braune, undefinirbare Schmiere.

Fügt man aber zu der violetten, ätherischen Flüssigkeit ungefähr das gleiche Volumen gut gekühlten Ligroïns hinzu, so beginnt sich sehr bald an dem Rande des Gefässes eine Krystallisation zu entwickeln. Im Verlauf von 10 Minuten ist die Krystallbildung bis auf den Boden des Gefässes fortgeschritten, und man erblickt nach dem Abgiessen der Flüssigkeit ein Netzwerk nadelförmiger, oft büschelförmig vereinter Kryställchen. Dieselben werden auf porösem Thon kurz getrocknet und sofort im Vacuum-Exsiccator über Aetzkali aufbewahrt. Es ist anzurathen, den Exsiccator stets mit Eis zu umgeben, da die neue Verbindung weit heftiger, als die Pyridinverbindung explodirt. Nach ca. 4 Stunden schien das Salz genügend getrocknet. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als völlig rein. In Folge ihres grösseren Durchmessers erschienen sie schwarz und undurchsichtig, nur an den Kanten schwach violett durchscheinend. Da das Salz kleinen Kaliumpermanganat-Krystallen täuschend ähnlich sieht, so scheint es dem rhombischen Krystallsystem anzugehören.

Von den bisher beschriebenen Körpern bietet die Analyse des letzten die meisten Schwierigkeiten dar; die gewonnenen Zahlen zeigen deshalb nur annähernd übereinstimmende Werthe mit der Formel:

$$CrO_4OH \cdot NH_2C_6H_5.$$

Analyse:		Berechnete	Gefundene Procente		
	Cr	23.0	22.6,	23.3,	23.2,
	N	6.2	9.4,	7.2,	7.1.
	C	31.9	36.4,	36.0,	
	H	3.54	4.24,	4.1.	

Trotz aller erdenklichen Vorsicht liessen sich die Fehler im Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mit den gewöhnlichen Mitteln nicht weiter herabdrücken. Die Ursache so grosser Differenzen scheint jedoch nur, trotzdem eine frisch reducirte, gut sitzende 15 cm lange Kupferspirale vorgelegt war, von der ungenügenden Reduction entstandener Stickoxyde herzurühren. Um eine genügend lange Kupferspirale und auch eine hinreichende Schicht Kupferoxyd anwenden zu können, musste der Ofen um ca. 30 cm verlängert werden. Erst auf diesem Wege erhielt ich befriedigendere Werthe. Die Chrombestimmung wird hier am einfachsten in der Weise vorgenommen, dass das Salz im Tiegel mit nur wenigen Tropfen Wasser angefeuchtet und der freiwilligen Zersetzung überlassen wird. Will man den Zerfall durch Zusatz von Salpetersäure oder durch Erwärmen beschleunigen, so erfolgt unfehlbar eine kleine Explosion, sei es der Substanz selbst oder des gebildeten Anilinnitrates.

Nach 1—2 Tagen ist das Salz gewöhnlich zersetzt. Man entfernt das Wasser durch Abdampfen und glüht den Rückstand bis zur Gewichtsconstanz.

Während die explosive Eigenschaft des Pyridinsalzes jedenfalls in der Hauptsache nur auf dem plötzlichen Freiwerden von Sauerstoff beruht, ist beim Anilinsalz der leicht abzuspaltende Stickstoff und Wasserstoff der Amidogruppe zum Theil mit Ursache davon. Eine kleine Messerspitze des trocknen Salzes im Reagensrohr erhitzt, genügt bisweilen, um einen pistolenschussartigen Knall hervorzurufen. Bereits nach einem Tage sind jedoch die explosiven Eigenschaften fast ganz verschwunden und ist stiller Zerfall der Substanz eingetreten. Es hinterbleibt dabei ein schwarzes Pulver, während dem Geruch nach Benzol frei geworden ist.

Der Körper löst sich in Aether ungefähr mit derselben Menge wie das Pyridinsalz. Dagegen ist er fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wasser vermag ihn nicht aufzulösen. Es wirkt sogar rasch zersetzend auf die Krystalle ein. Verdünnte Säuren und Alkalien, einschliesslich Ammoniak, entwickeln Sauerstoff, concentrirte ebenfalls, jedoch unter Explosion. Aus diesem Grunde unterblieb hier die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffs.

Sowohl aus der Analyse als aus dem Verhalten gegen fixe Alkalien zu schliessen, ist die eingangs dieser Arbeit beschriebene Verbindung von der Zusammensetzung $CrO_4 . 3 NH_3$ als ein bisher unbekanntes Tetroxyd des Chroms aufzufassen, welches sich mit 3 Molekülen Ammoniak nach Art von Metallammoniaken zu einem krystallisirten Complex vereinigt hat.

In den zuletzt mitgetheilten Verbindungen hingegen sind Salze der Ueberchromsäure zu erblicken, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel CrO_5R' entspricht. Ebenso wie das Chromsäure-

anhydrid zur Hydratbildung nicht befähigt ist, dürfte auch der hypothetischen Ueberchromsäure $CrO_4 . OH$ diese Fähigkeit fehlen; ihr kommt in der ätherischen Lösung sehr wahrscheinlich die Formel $Cr_2 O_9$ zu.

Die Untersuchung über die bisher beschriebenen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Ich behalte mir das Recht des weiteren Studiums in jeder Richtung vor und werde zum Vergleich mit dem Chromtetroxyd auch das Ueberosmiumsäureanhydrid und das Urantetroxyd in den Kreis meiner Versuche hineinziehen.

395. E. Maass und R. Wolffenstein: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin.

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. Juli von Hrn. Wolffenstein.)

Die bisherigen Versuche [1]) über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen hatten ergeben, dass die Aufspaltung des Piperidinringes zu Aminoaldehyden in allen den Fällen stattfindet, wo die Imid-Gruppe zwischen zwei Methylen-Gruppen steht, wie beim Piperidin und beim β-Pipecolin, oder zwischen einer Methylen-Gruppe und einer substituirten Methylen-Gruppe, wie bei dem α-Pipecolin, dem Coniïn und dem Copellidin. Um die allgemeine Gültigkeit dieser Regel festzustellen, wurde die Reaction auch auf die Chinolinreihe übertragen und zwar auf das Tetrahydrochinolin und das Tetrahydroisochinolin.

Nur die letztere Base entspricht in ihrer Constitution völlig den obigen Verhältnissen, wie sie bei den Piperidinbasen vorliegen, während das Tetrahydrochinolin nur eine dem Stickstoffatom benachbarte Methylen-Gruppe enthält und überhaupt eher als ein substituirtes Anilin aufzufassen ist.

In der That liess sich das Tetrahydrochinolin trotz der verschiedensten Versuche durch Wasserstoffsuperoxyd nicht aufspalten, während das Tetrahydroisochinolin den erwarteten Amino-Aldehyd lieferte.

50 g Tetrahydroisochinolin — nach Bamberger & Dieckmann's [2]) Angaben rein dargestellt — wurden im molekularen Verhältniss mit einem Liter $1\frac{1}{2}$-procentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und zur Lösung der Base 500 g Aceton hinzugefügt. Nach beendigter Oxy-

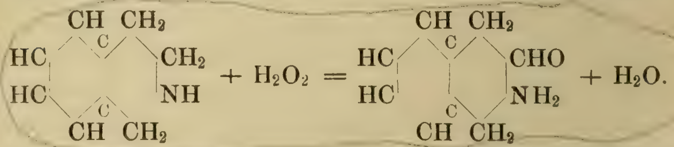
[1]) Wolffenstein, diese Berichte 25, 2777; 26, 2991; 28, 1459.
[2]) Diese Berichte 26, 1205.

dation (ca. 8 Tage) wurde zunächst das Aceton abdestillirt, die Base dann mit Aether extrahirt, getrocknet und im Vacuum fractionirt destillirt. So konnte man in der höchst siedenden Fraction — 160 bis 170° bei 18 mm Druck — den gebildeten Amino-Aldehyd rein erhalten. In den niedriger siedenden Fractionen, wo der Aldehyd noch mit unverändertem Tetrahydroisochinolin verunreinigt vorlag, wurde die Reindarstellung des Aldehyds so bewirkt, dass das Basengemenge in Aether aufgenommen wurde und die ätherische Lösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt, wodurch das Dithiocarbamat des Tetrahydroisochinolins ausfiel, während der Amino-Aldehyd unverändert in das Filtrat ging und daraus wieder gewonnen werden konnte [1]).

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO$.

Procente:	C 72.5,	H 7.4,	N 9.4.
Gef. »	» 72.0, 72.3,	» 7.8, 7.9,	» 9.45.

Die Reaction war also nach folgender Gleichung verlaufen:



Der so erhaltene Aminomethylphenylacetaldehyd bildet im reinsten Zustand weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 76—77°; er zeigt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur grosse Neigung zur Polymerisation und verharzt, was die Verarbeitung desselben ungemein erschwerte. Auch siedet der Aldehyd selbst bei der Destillation im Vacuum in Folge der fortwährenden Polymerisation nicht constant.

Von den Salzen des Aminomethylphenylacetaldehyds war nur das Pikrat gut krystallisirt zu erhalten. Schmelzpunkt 139°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Procente:	C 47.62,	H 3.70.
Gef. »	» 47.90,	» 3.51.

Der Aldehyd äussert ein starkes Reductionsvermögen gegen Kupfer-, Silber- und Gold-Salze.

Die nahe Beziehung des Aldehyds zum Tetrahydroisochinolin zeigt sich darin, dass derselbe durch mehrstündiges Erwärmen mit Zinn und Salzsäure quantitativ in diese Base zurückverwandelt wird. Das so erhaltene salzsaure Tetrahydroisochinolin gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N . HCl$.

Procente:	Cl 20.9,
Gef. »	» 21.0.

Der Reactionsverlauf lässt sich durch folgende Formel darstellen:

$$C_9H_{11}NO + 2H = C_9H_{11}N + H_2O.$$

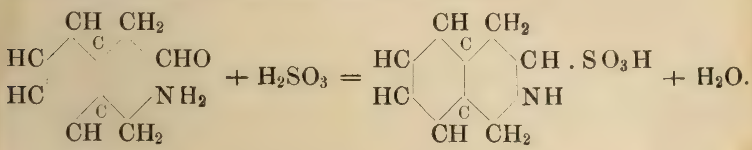
[1]) Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amino-Aldehyde folgt eine spätere Mittheilung.

Ebenso leicht, wie man durch Reduction des Aminomethylphenylacetaldehyds zu einem Ringschluss gelangt, lässt sich durch Einwirkung von Natriumbisulfit ein solcher erzielen. Versetzt man den Amino-Aldehyd mit molekularen Mengen Natriumbisulfit-Lösung und fügt Salzsäure hinzu, so tritt eine ölige Fällung ein, die allmählich erstarrt. Zur Analyse wurde die so erhaltene Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 185—186°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NSO_3$.

	Procente:	C 50.7,	H 5.16,	S 15.0.
Gef.	»	» 50.7,	» 5.20,	» 15.0.

Diese Verbindung charakterisirt sich durch ihre saure Reaction und Bildung der verschiedensten Salze als eine Säure. Schweflige Säure war aber nicht die Spur mehr vorhanden, denn die Verbindung war nicht im Stande, die geringste Menge Jodstärke-Lösung zum Entfärben zu bringen. Der Stickstoff liess sich durch die Bildung einer Nitrosoverbindung als secundär nachweisen. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich folgender Reactionsverlauf:



Es liegt also hier die **Sulfosäure des Tetrahydroisochinolins** vor, und es ist überhaupt die Darstellung der Sulfosäuren von hydrirten Pyridin- und Isochinolin-Basen nur auf diesem Wege möglich.

Als primäre Base musste sich der Amino-Aldehyd nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoyliren lassen, was er auch leicht that. Schmelzpunkt 106—108°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NO.COC_6H_5$.

	Procente:	C 75.1,	H 5.9.
Gef.	»	» 75.4,	» 5.6.

Auch diese Benzoylverbindung zeigt gegen Fehling'sche Lösung reducirende Wirkungen. Es wurde weiterhin versucht, diesen so erhaltenen Benzoylaminomethylphenylacetaldehyd durch Kaliumpermanganat zur Säure zu oxydiren. Bamberger[1]) hat nämlich durch Oxydation des Benzoyltetrahydroisochinolins mit Kaliumpermanganat die *o*-Benzoylamidoäthylbenzoësäure erhalten:



[1]) Diese Berichte 26, 1206.

Wir hatten nun in der ursprünglichen Annahme, dass die Aufsprengung des Tetrahydroisochinolinringes durch Wasserstoffsuperoxyd an derselben Stelle vor sich ginge, wie bei der obigen Bamberger'schen Oxydation, erwartet, durch weitere Oxydation des Benzoylaminomethylphenylacetaldehyds ebenfalls zu der Bamberger-schen Säure zu kommen; das war aber nicht der Fall. Bei wiederholten Versuchen spaltete sich stets nur Benzoësäure ab, die gewünschte Säure war nicht zu erhalten. Um diesen ungewöhnlichen Reactionsverlauf zu erklären, haben wir vorläufig angenommen, dass die Aufspaltung des Tetrahydroisochinolinringes durch Wasserstoffsuperoxyd an einer anderen Stelle wie bei Bamberger's Versuchen sich vollzieht, und wir haben aus diesem Grunde dem Aminomethylphenylacetaldehyd die in vorstehender Untersuchung angegebene Formel beigelegt. Weitere Versuche hierüber sind noch im Gange.

Organ. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule, Berlin.

---

396. H. Ley: Ueber die hydrolytische Dissociation.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Durch mehrere Publicationen verwandten Inhalts, besonders durch die Arbeiten von Long[1]), sehe ich mich veranlasst, im Folgenden einen ganz vorläufigen Bericht eines Theils meiner Versuche über Hydrolyse zu geben, um den Plan meiner schon vor länger als Jahresfrist begonnenen Untersuchung über diesen Gegenstand anzudeuten.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation führt die Erscheinung der Hydrolyse gewisser Salze auf eine Wirkung des Wassers als Elektrolyt zurück, indem die Ionen des Wassers $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$ mit den betreffenden Ionen des Salzes in Wechselwirkung treten und so eine Spaltung des Salzes in Säure und Basis bedingen. Je nach der Natur der Spaltstücke werden entweder H- oder OH-Ionen in grösserer Menge gebildet, die Reaction des Salzes wird entweder sauer oder alkalisch werden. Bei vielen Salzen geht die Wirkung der Ionen des Wassers nicht bis zur völligen Spaltung in Säure und Basis, sondern es bilden sich häufig Zwischenproducte, wie wir dieses bei $BiCl_3$ oder $SbCl_3$ direct beobachten können. Es ist sogar wahrscheinlich, dass auch bei anderen Salzen, welche die Erscheinung der Hydrolyse in merklichem Grade zeigen, z. B. $AlCl_3$ derartige Salze,

---

[1]) Diese Berichte 29, 950 u. 1097 Ref.

wie $AlCl_2(OH)$ oder $AlCl(OH)_2$, als nächste Producte der Hydrolyse auftreten.

Ausser der erwähnten, zuerst wohl von Ostwald entwickelten Ansicht über das Zustandekommen der Hydrolyse sind in dieses Gebiet fallende Erscheinungen noch in anderer Weise gedeutet worden. So führt z. B. Werner[1]) auf Grund seiner Ansichten über die Molekülverbindungen die saure Reaction der $CuCl_2$-Lösungen auf ein in der wässrigen Lösung befindliches Hydrat vom Charakter einer Säure zurück, welches elektrolytisch in die beiden Ionen $^{Cl}_{Cl}\!>\!\overset{-}{Cu}\!<^{OH}_{H_2O}$ und $\overset{+}{H}$ dissociirt sein soll, eine Ansicht, welche natürlich auf andere, sauer reagirende Metallsalze übertragen werden kann. Ob diese Auffassung zur Erklärung der hydrolytischen Dissociation einen Vorzug gegenüber der alten Theorie bietet, wird erst durch eingehende Untersuchungen zu beweisen sein.

Mit der Absicht, unsere Kenntnisse über die Natur mancher Salze in wässriger Lösung zu erweitern und jene beiden für den Vorgang aufgestellten Theorien zu prüfen, habe ich begonnen, die Hydrolyse anorganischer Salze zu untersuchen und bei der Messung in erster Linie stark verdünnte Lösungen berücksichtigt, einmal, weil der Process hier besonders hervortritt, dann, um die Hydrolyse mit anderen, besonders in verdünnten Lösungen beobachteten Erscheinungen vergleichen zu können.

Zur Messung der Hydrolyse wurde die invertirende Wirkung der durch den Process abgespaltenen H-Ionen auf Rohrzucker benutzt, doch soll in einigen Fällen noch eine andere Methode in Anwendung kommen, um so beide von einander unabhängig gewonnenen Zahlen vergleichen zu können.

Wegen der geringfügigen Anzahl der H-Ionen, welche in allen Fällen zu messen waren, wurde die Inversion des Rohrzuckers bei höherer Temperatur, bei 100°, vorgenommen, und zwar im Wesentlichen nach der von Trevor[2]) für diese Temperatur ausgearbeiteten Methode. Aus der Inversionsconstante k ergiebt sich die Menge der hydrolytisch abgespaltenen Säure in Procenten p ausgedrückt:

$$p = \frac{k \,.\, 100 \,.\, v}{17.92},$$

wo v die Anzahl von Litern angiebt, in welchen 1 Gramm-Aequivalent des Salzes gelöst ist. 17.92 ist der Werth k . v für verdünnte Salzsäure, d. i. für H-Ionen von der Verdünnung v.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**, 408.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 321.

Bei Aluminiumchlorid wurden folgende Werthe erhalten:

v	k	p	v	k	p
32	0.0490	8.8	256	0.0201	28.7
64	0.0387	13.8	512	0.0146	41.8
128	0.0281	20.1			

Aus denselben ist ersichtlich, dass die Hydrolyse mit der Verdünnung stark zunimmt und bei der grössten untersuchten Verdünnung 512 einen beträchtlichen Grad aufweist.

Aluminiumsulfat lieferte bei entsprechenden Verdünnungen kleinere Constanten, z. B. bei

$$v = 128 : k = 0.0157,$$
$$v = 256 : k = 0.0122.$$

Aus den Zahlen scheint hervorzugehen, dass die Hydrolyse beim Sulfat eine geringere ist. Ganz das gleiche Verhältniss scheint zwischen dem Chlorid und Sulfat des Zinks zu bestehen, wofür auch andere Erscheinungen sprechen.

Von anderen bisher untersuchten Salzen erwähne ich noch Bleichlorid, welches mit der Zeit nicht unbeträchtlich steigende Werthe für k ergab. Der bei einer Verdünnung 100 nach 68′ zuerst beobachtete k-Werth = 0.001 entspricht einer Hydrolyse von etwa 0.6 pCt.

Kupferchlorid, welches bei gleicher Verdünnung stärkere Hydrolyse aufweist, lieferte ebenfalls mit der Zeit stark zunehmende Werthe für k. Die Ursachen dieser Erscheinungen sollen noch genauer studirt werden.

Zinksulfat zeigt nach meinen Versuchen einen äusserst geringen Grad der Hydrolyse. Bei der Verdünnung 16 wurde als Constante 0.00028 erhalten, welcher einer Hydrolyse von 0.03 pCt. entspräche. (Wegen der Kleinheit der zu beobachtenden Drehungswinkel haftet diesen Zahlen allerdings schon eine ziemliche Unsicherheit an.) Die Lösung des Zinksulfats angewandter Concentration reagirt auf Lakmus (und zwar als empfindliche Lakmustinctur benutzt) schwach, aber dennoch deutlich erkennbar sauer. Trotz der geringen Mengen der im Zinksulfat enthaltenen, durch die Hydrolyse erzeugten H-Ionen erweist sich die Indicatorreaction als eine äusserst empfindliche.

Bei der Untersuchung von Quecksilberchlorid erwies sich die Inversionsmethode in der vorhin erwähnten Gestalt als nicht anwendbar in Folge der reducirenden Eigenschaften des Rohrzuckers. Zur Festsetzung eines möglichen oberen Grenzwerthes der Hydrolyse beim Quecksilberchlorid gelangt man durch folgende Ueberlegung:

Nach den in der Literatur [1]) verbreiteten Angaben ist die Leitfähigkeit von Sublimatlösungen äusserst gering, und könnte man daran denken, dass die Lösung zum weitaus grössten Theile der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure ihre Leitfähigkeit verdanke. Ich habe nun die äquivalente Leitfähigkeit von $HgCl_2$-Lösungen bei der Verdünnung 16 beginnend und nach ganzen Potenzen von 2 aufsteigend ermittelt. Aus den so gefundenen Werthen berechnet sich jener obere Grenzwerth folgendermaassen: Unter der gemachten Annahme ist die hydrolytisch abgespaltene Salzsäure bei ihrer grossen Verdünnung als vollständig dissociirt anzusehen, λ_∞ für HCl (bei 25°) wurde zu 383 in Rechnung gebracht. Hieraus berechnet sich die Verdünnung V der Salzsäure, welche unter der genannten Annahme in der Sublimatlösung vorhanden ist, zu: $\frac{\lambda_\infty}{s} = \frac{383}{s}$; s bedeutet die specifische Leitfähigkeit des $HgCl_2$.

Hat man für eine bestimmte Verdünnung v den Werth für s ermittelt, so ergiebt sich aus beiden Daten der Procentgehalt der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure zu $p = \frac{100 \cdot v}{V}$.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Sublimatlösungen geschah nach Kohlrausch's Methode unter Benutzung des für physikalisch-chemische Zwecke gebräuchlichen Widerstandsgefässes nach Arrhenius mit platinirten Elektroden[2]). Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

v	λ	V	p	v	λ	V	p
16	1.09	5616	0.29	128	3.99	12274	1.04
32	1.66	7370	0.43	256	6.32	15514	1.64
64	2.55	9628	0.66				

Es möge wiederholt werden, dass jene Zahlen für p sicher zu hoch sind, da sie unter der Annahme erhalten wurden, dass die eigene Leitfähigkeit des Quecksilberchlorids gegenüber derjenigen der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure zu vernachlässigen ist. Wohl aber sind jene Werthe zur Orientirung geeignet, indem aus ihnen hervorgeht, dass die Hydrolyse bei Sublimatlösungen eine nur geringfügige sein kann, bedeutend geringer z. B., als die des KCN, für welches Schields bei der Verdünnung 50 eine Hydrolyse von 2.3 pCt. ermittelte.

---

[1]) Z. B. in Dammer's Handbuch der anorg. Chemie.

[2]) Hierbei treten jedoch, anscheinend theilweise veranlasst durch die Wirkung des fein vertheilten Platins, störende Nebenwirkungen auf, weshalb die Bestimmungen auch mit blanken Elektroden wiederholt wurden. Die mit blanken Elektroden erhaltenen Zahlen sind durchweg etwas kleiner; hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

Ich habe sodann begonnen, den Einfluss von Neutralsalzen auf die Hydrolyse zu studiren und den speciellen Fall des Aluminiumchlorids bei Gegenwart von Chlorkalium untersucht.

Auf Grund der Theorie lässt sich vorhersagen, dass durch die Vergrösserung der Concentration der Chlor-Ionen sowohl die elektrolytische Dissociation des Aluminiumchlorids als auch diejenige der durch die Hydrolyse abgespaltenen Salzsäure, d. h. die hydrolytische Dissociation zurückgehen muss. Letzteres lässt sich durch den Versuch direct nachweisen: Es wurde einerseits die Inversionsconstante einer $AlCl_3$-Lösung von der Verdünnung 256 ermittelt, andererseits diejenige einer Lösung derselben Concentration, welche aber noch einen Zusatz von Kaliumchlorid von der Verdünnung 12.8 erhalten hatte, sodass sich die äquivalenten Concentrationen von $AlCl_3$ und Kaliumchlorids wie 1:20 verhielten.

Die Lösung von $AlCl_3$ lieferte nun in annähernder Uebereinstimmung mit dem früheren Versuche $k = 0.0185$. Der Zusatz des Kaliumchlorids liess die Constante auf 0.0143 fallen.

Mit einem Zurückgang der Hydrolyse bei Salzlösungen scheinen noch andere Thatsachen in Beziehung zu stehen. So ist bekannt, dass eine Sublimatlösung durch Zusatz von Kochsalz neutral wird, was bis jetzt durch die Bildung eines Doppelsalzes erklärt wurde. Auch hier lässt sich der Vorgang ungezwungen als ein in Folge des Zusatzes von Neutralsalz bewirkter Zurückgang der Hydrolyse deuten, zumal hier der Betrag der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure, wie vorhin nachgewiesen, ein nur geringer sein kann. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wie ich fand, bei Bleilösungen. Eine Lösung von Bleichlorid verliert ihre gegen Lakmus deutlich saure Reaction, wenn sie mit Chlornatrium oder Chlorkalium versetzt wird. Allgemein scheint die saure Reaction von Metallsalzen durch Neutralsalze aufgehoben zu werden, wenn erstere wie Quecksilberchlorid oder Bleichlorid nur schwach hydrolytisch gespalten sind; hierüber sollen noch genauere Versuche und Rechnungen angestellt werden.

Ich werde die Untersuchung in den angedeuteten Richtungen fortsetzen, speciell auch den Einfluss der Temperatur auf die Hydrolyse ermitteln und die Resultate im Zusammenhange in der Zeitschrift für physikalische Chemie mittheilen.

397. E. Schulze: Ueber einen stickstoffhaltigen Bestandtheil der Keimpflanzen von Ricinus communis.

(Eingegangen am 8. Oktober.)

Aus den Keimpflanzen von Ricinus communis liess sich ausser Glutamin[1]) eine in Wasser schwer lösliche und leicht krystallisirende Stickstoffverbindung abscheiden, die ich bis jetzt mit keinem schon bekannten Körper zu identificiren vermochte; ich will sie Ricidin nennen.

Zur Gewinnung des Ricidins behandelte ich die getrockneten und fein zerriebenen Keimpflanzen[2]) mit kochendem 95-procentigem Weingeist; der filtrirte Extract wurde der Destillation unterworfen, der Destillationsrückstand mit Wasser behandelt, die trübe Flüssigkeit zur Reinigung mit Gerbsäure und Bleiessig versetzt, nach der Filtration durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und schliesslich auf ein geringes Volumen eingedunstet. Binnen 12—24 Stunden schied sich das Ricidin in gelblich oder bräunlich gefärbten Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden.

Die so erhaltene Substanz ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser; sie löst sich auch in kochendem verdünntem oder absolutem Alkohol. Aus der wässrigen wie aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinen, farblosen Prismen. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 193°; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Elementaranalyse eines mehrmals aus Wasser und einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Präparates gab Zahlen, welche der Formel $C_{12}H_{13}N_3O_3$ entsprechen[3]).

Analyse:	Ber. Procente:	C 58.30,	H 5.26,	N 17.00.
	Gef. »	» 58.20, 58.44,	» 5.15, 5.31,	» 17.11, 17.25.

Die Stickstoffbestimmungen, deren Resultate im Vorigen aufgeführt sind, wurden nach der volumetrischen Methode ausgeführt; eine nach Kjeldahl's Verfahren ausgeführte Bestimmung gab 16.8 pCt. Stickstoff. Die Prüfung auf Schwefel gab ein negatives Resultat.

Das Ricidin wird in wässriger Lösung weder durch Mercurinitrat und Mercurichlorid noch durch Silbernitrat gefällt; mit Phosphorwolframsäure giebt es nur unter Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag.

[1]) In Betreff des Vorkommens von Glutamin in den Ricinus-Keimpflanzen vgl. meine Mittheilung in diesen Berichten 29, S. 1882.

[2]) Bis jetzt habe ich nur etiolirte Keimpflanzen für obigen Zweck verwendet.

[3]) Hr. Dr. E. Winterstein hatte die Gefälligkeit, die Elementaranalyse auszuführen.

Gegen Säuren scheint es sehr widerstandsfähig zu sein; als ich eine kleine Menge davon mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von wenig Wasser 15 Minuten lang kochte und die Lösung sodann eindunstete, hinterblieb eine schwer lösliche Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser keine Salzsäure einschloss und nach ihrem Aussehen und ihrem Schmelzpunkt unverändertes Ricidin war.

Wenn man Ricidin kurze Zeit mit concentrirter Salpetersäure erhitzt und die mit Wasser verdünnte Lösung sodann eindunstet, so bleibt ein gelb gefärbter Rückstand; bringt man auf denselben einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so färbt er sich im Umkreis des Tropfens nach kurzer Zeit roth mit einem Stich in's Violette; setzt man nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit Wasser zu, so bildet sich, während eine ungefärbte Substanz ungelöst bleibt, eine purpurrothe Lösung, deren Färbung grosse Beständigkeit zeigt[1]). Diese Erscheinungen erinnern an die Reaction der Harnsäure und des von Ritthausen[2]) entdeckten Convicins. Es sei erwähnt, dass das Ricidin sich vom Convicin durch seine Löslichkeit in heissem absolutem Alkohol und seine Nichtfällbarkeit durch Mercurinitrat leicht unterscheiden lässt; auch besitzt es eine ganz andere Elementarzusammensetzung, als die genannte Stickstoffverbindung.

Erwärmt man Ricidin mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, so tritt Blausäure-Geruch auf. In verdünnter Natronlauge löst sich das Ricidin in der Kälte nicht, wohl aber in der Hitze; Ammoniakentwickelung ist dabei nicht zu bemerken.

Das Ricidin findet sich in den Ricinuskeimpflanzen in beträchtlicher Menge; bei Untersuchung von Keimpflanzen, welche einige Wochen lang im Dunkeln vegetirt hatten, erhielt ich aus den Cotyledonen eine Ausbeute von $3^1/_2$ pCt., aus dem hypocotylen Glied und der Wurzel eine solche von etwas mehr, als 1 pCt. Ricidin.

Ueber die Spaltungsproducte des Ricidins hoffe ich später Mittheilungen machen zu können.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) Wenn, statt der concentrirten, verdünnte Salpetersäure angewendet wurde, so trat obige Reaction nicht oder doch nur sehr schwach ein. Auch erhielt ich dieselbe nicht, nachdem das Ricidin anhaltend mit concentrirter Salpetersäure gekocht worden war; durch das anhaltende Kochen wird offenbar die Substanz, deren Vorhandensein das Entstehen der rothen Lösung verursacht, wieder zerstört.

[2]) Diese Berichte 29, S. 894 und 2106.

398. H. Wichelhaus: Ueber Di-β-naphtochinonoxyd.

(Eingegangen am 6. October.)

Di-β-naphtochinonoxyd, $(C_{10}H_5O_2)_2O$, ist aus reinem β-Naphtochinon leicht zu erhalten. Man braucht nur 1 Theil des letzteren mit 4 Theilen Eisenchlorid, die in 40 Theilen Wasser gelöst sind, auf dem Wasserbade zu erwärmen und dabei stark zu schütteln, um das Zusammenballen des Chinons zu vermeiden.

Schon bei 50° beginnt die Oxydation, und nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde erfüllt sich die Lösung plötzlich mit einem schweren, sandigen, gelben Pulver, welches sich schnell absetzt.

Man filtrirt, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Eisen-Reaction und dann noch einige Minuten auf dem Wasserbade mit Alkohol.

Auch unreines β-Naphtochinon giebt Ausbeute; das unreine β-Naphtochinon (1 Theil) wird mit Wasser angeschlemmt und unter fortwährendem Umrühren zu einer Lösung von 4 Theilen Eisenchlorid, die in 40 Theilen Wasser gelöst sind, bei einer Temperatur von 50—70° allmählich zugegeben.

Man erwärmt solange (ca. 3—4 Stunden) auf 70°, bis eine Probe im Reagensglas beim Abkühlen das gebildete Oxyd rasch zu Boden fallen lässt und die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar ist; alsdann ist die Reaction beendet. Das noch schwarzbraun aussehende Oxyd wird abgesaugt und durch öfteres Waschen mit Wasser möglichst vom überschüssigen Eisen befreit (Probe mit Ferrocyankalium). Dieses feuchte Product, welches noch Verunreinigungen enthält, wird mit viel Wasser längere Zeit gekocht unter vorsichtigem Zusatz von Sodalösung, bis eine abfiltrirte Probe eine dunkelrothe klare Färbung angenommen hat. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der heifsen Lösung das Oxyd in fast reinem Zustande ab. Der Rückstand wird noch 2—3-mal ebenso, wie oben angegeben, ausgekocht. Ein Ueberschuss von Soda ist thunlichst zu vermeiden, weil dadurch auch die unreinen Nebenproducte gelöst werden, sodass das Oxyd dunkler und wieder verunreinigt wird.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{10}O_5$.

Procente:	C 72.7,	H 3.03.
Gef. »	» 72.67, 72.88, 72.8,	» 3.2, 3.4, 3.2.

Di-β-Naphtochinonoxyd krystallisirt in feinen, orangegelben Nadeln und schmilzt ziemlich glatt bei 245°; es kann aus Eisessig, Aceton u. s. w. ohne Veränderung umkrystallisirt werden. Je heller, desto reiner ist das Präparat.

Dieser begrenzte Oxydationsvorgang war mit ähnlichen Naphtalinderivaten nicht in entsprechender Weise zu vollziehen.

α-Naphtochinon wird beim Erwärmen mit Eisenchlorid schnell geschwärzt und, wie es scheint, stärker verändert. Man erhält dunkel violette bis braune Producte, aus denen keine krystallinische Verbindung auszusondern war.

Das Imidooxynaphtalin, welches für den entsprechenden Versuch durch Oxydation des β-Amido-α-naphtols (mittels Luft) hergestellt wurde, liess keine Einwirkung von Eisenchlorid erkennen, β-Nitroso-α-naphtol wurde zum Theil in Nitronaphtol verwandelt, α-Nitroso-β-naphtol überhaupt nicht verändert.

Ich werde daher das Di-β-naphtochinonoxyd auch im Folgenden einfach Oxyd nennen und nehme an, dass die Constitution desselben durch die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4<\begin{array}{l} CO - CO \\ C = CH \end{array} \\ \qquad\quad >O \\ C_6H_4<\begin{array}{l} C = CH \\ CO - CO \end{array} \end{array}$$

richtig ausgedrückt wird.

Zunächst ist das Verhalten des Oxyds gegen Wasser bemerkenswerth, weil sich verschiedene Hydrate bilden. Zu diesem Zweck wird mit der 50—100-fachen Menge Wassers gekocht, bis eine dunkelbraunrothe Lösung entstanden ist. Dann filtrirt man und erhält hellrothe nadlige Hydrate, wenn man bis zur Hälfte eindampft und dann erkalten lässt, dagegen schwarze, körnige Massen, wenn ganz eingedampft wird.

Von diesen Verbindungen, welche sich bei Gegenwart von Säuren, z. B. verdünnter Salzsäure, sofort in das Oxyd zurückverwandeln, sind zwei durch folgende Analysen näher gekennzeichnet:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{10}O_5 + 2H_2O$.

Procente: C 65.6, H 3.8.

Gef. » » 66.0, » 3.6.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{10}O_5 + 5H_2O$.

Procente: C 57.1, H 4.8.

Gef. » » 57.9, » 5.0.

Das letztere geht beim Erhitzen zunächst in das erstere über; bei 110—120° während dreier Stunden trat Gewichtsverlust von 12.7 pCt. ein, während sich für den Verlust von $3H_2O$: 12.8 pCt. berechnen. Diese Hydrate färben Seide rothbraun und Wolle braun bis schwarz (vgl. D. R. P. 83042).

Als Product der weiteren Oxydation, die mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vollzogen wurde, nachdem das Hydrat selbst in Natriumsalz verwandelt war, konnte nur Phtalsäure durch den Schmelzpunkt und den Uebergang in das Anhydrid mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die Reduction aber lässt sich in Abschnitten

vollziehen, nämlich so, dass die Oxydbindung erhalten bleibt, oder auch aufgehoben wird.

1. Reduction unter Erhaltung der Oxydbindung.

Die meisten Reductionsmittel führen zu Producten, die sich gleich wieder oxydiren. Kocht man z. B. das Oxyd mit Zinkstaub und Alkali, so tritt bald Entfärbung ein; aber schon beim Filtriren oxydirt sich die Lösung wieder, sodass durch Säuren nur mehr oder weniger gefärbte Verbindungen auszufällen sind.

Zink, Zinn und Eisen in Verbindung mit Salzsäure oder Essigsäure greifen das Oxyd nur äusserst schwierig an.

Trägt man das durch Ausfällen aus alkalischer Lösung in feinen Flocken erhaltene Oxyd in heisse, mit 2 Mol. Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung allmählich ein, so geht es unter Reduction in Lösung. Auf Zusatz von viel starker Salzsäure fällt eine helle, ölige Verbindung aus, welche nach und nach fest wird. Auch diese wird an der Luft bald wieder dunkel durch Oxydation. Es wurde daher die Acetylverbindung — nach der Liebermann'schen Methode — dargestellt und in Form von weissen, flockigen Massen, die sich an der Luft nicht mehr färben, erhalten. Mehrmals aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, hatte diese Verbindung den Schmelzpunkt 164—165° und gab bei der Analyse Zahlen, welche die Formel

$$\left.\begin{array}{l} C_{10}H_5(O.C_2H_3O)_2 \\ C_{10}H_5(O.C_2H_3O)_2 \end{array}\right\} O$$

wahrscheinlich machten.

Analyse: Ber. Procente:	C 66.9,	H 4.38.
Gef. »	» 66.51,	» 4.34.

Am sichersten bewerkstelligt man diese Art der Reduction mit Schwefeldioxyd und zwar sowohl dadurch, dass trocknes Dioxyd über das erhitzte Hydrat des Oxyds geleitet wird, als auch, wenn man das in Alkali gelöste Oxyd mit viel wässriger schwefliger Säure kocht. Das Reductionsproduct ist ein dunkelblaues, unkrystallinisches Pulver; es ist fast unlöslich in Wasser, löslich mit tiefrother Farbe in Alkohol und Aether, schwieriger in Eisessig, Aceton und Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulfosäure mit gelbgrüner Farbe.

Nach wiederholtem Lösen und Fällen zeigt die Verbindung, die schon unter 100° anfängt zu sintern, den Schmelzpunkt 138° und gab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $C_{20}H_{14}O_5$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente:	C 71.19,	H 4.25.
Gef. »	» 71.82,	» 4.1.

2. Reduction mit Aufhebung der Oxydbindung.

Schwefelwasserstoff ist zwar ohne Einwirkung auf trocknes Oxyd, wirkt aber auf die Lösung desselben in Eisessig oder Aceton. Kocht

man nach mehrstündigem Einleiten das Product mit Eisessig, so entsteht eine Acetylverbindung, welche sich zur Untersuchung eignet. Sie ist krystallinisch, behält nach einigem Umkrystallisiren nur schwache Farbe und schmilzt dann bei 173°. Die Analyse ergab: C 68.61 pCt. und H 5.01 pCt., während die Formel

$$C_{10}H_6(O.C_2H_3O)_2$$

C 68.85 pCt. und H 4.92 pCt. verlangt. Es hat sich also ein Diacetdioxynaphtalin gebildet.

Wie nach diesem verschiedenartigen Verhalten gegen Reductionsmittel vorauszusehen war, leiten sich einerseits von dem Oxyd als solchem Verbindungen ab, für welche im Folgenden Beispiele gegeben werden, andererseits ist das Oxyd ein vortreffliches Mittel zur Herstellung von Verbindungen, die nur einen Naphtalin-Rest enthalten.

1. Abkömmlinge des Oxyds.

Hydroxylamin bildet ein Dioxim nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{10}O_5 + 2\,NH_3O = 2\,H_2O + C_{20}H_{12}N_2O_5.$$

Die Einwirkung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt und ist in 12 Stunden beendet, wenn man einen Ueberschuss von Hydroxylamin anwendet. Nach Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt eine gelb gefärbte und färbende Verbindung, welche man reinigt, indem man in verdünntem Alkohol löst und durch gesättigte Salzlösung wieder ausfällt. Sie ist in Wasser wenig löslich.

Die Formel verlangt 7.77 pCt. Stickstoff; gefunden wurden: 7.45 pCt.

Auch Phenylhydrazin wirkt ein nach der Gleichung:

$$C_6H_8N_2 + C_{20}H_{10}O_5 = H_2O + C_{26}H_{16}N_2O_4.$$

Das Oxyd wird, feingepulvert, in kleinen Mengen einer alkoholischen, Phenylhydrazin im Ueberschuss enthaltenden Lösung zugesetzt, sodass Erwärmung vermieden wird. Nach einigen Stunden scheidet sich aus der zunächst dunkelroth gefärbten Lösung ein ziegelrothes Hydrazon aus. Dieses ist aus absolutem Alkohol, sowie aus Amylalkohol krystallinisch zu erhalten und hat den Schmelzpunkt 264°.

Die Formel verlangt 6.66 pCt. Stickstoff; die Analyse ergab: 6.91 pCt. Auch das Hydrazon färbt Wolle und Seide gelb.

2. Verbindungen, die noch einen Naphtalin-Rest des Oxyds enthalten, bilden sich in grosser Zahl, wenn man Basen der aromatischen Reihe und Phenole in passender Weise zur Einwirkung bringt.

Erhitzt man z. B. das Oxyd mit Anilin auf 170—180° und destillirt nachher das im Ueberschuss angewandte Anilin ab, so bleibt eine Verbindung, die sich aus Eisessig umkrystallisiren lässt.

Die Annahme, dass der Vorgang nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{10}O_5 + 2\,C_6H_7N = H_2O + 2\,C_{16}H_{11}NO_2,$$

stattfindet, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. Procente: C 77.10, H 4.41.
Gef. » » 76.77, » 4.29.

Unter etwas veränderten Bedingungen wirkt das Oxyd auch auf Diamine, auf Dimethylanilin und methylirte Diamine, auf Chinolin und Resorcin ein. Die Analysen der entstandenen Verbindungen lassen auf entsprechenden Verlauf der Reaction schliessen.

Da man demnach, wenn nicht in allen, so doch in mehreren dieser Verbindungen Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$ u. s. w. als Grundlagen anzunehmen hat, so bedarf die Sache der weiteren Aufklärung und behalte ich mir vor, darauf zurückzukommen.

---

399. Richard Möhlau und Ludwig Meyer: Ueber Bismarckbraun.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 6. October.)

Die Erwägungen, welche E. Täuber und F. Walder nach der im Ferienheft dieser Berichte unter der gleichen Ueberschrift erschienenen Mittheilung[1]) zum Studium der durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin entstehenden Verbindungen veranlassten, haben auch uns bei einer Untersuchung geleitet, welche wir seit einiger Zeit über die Zusammensetzung der Bestandtheile des unter den Namen Bismarckbraun, Vesuvin, Phenylenbraun, Manchesterbraun bekannten Azofarbstoffes unternommen haben.

Wir gestatten uns angesichts der Publication von Täuber und Walder über die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung in Kürze zu berichten.

Um die Richtigkeit der Angabe von Caro und Griess[2]) zu prüfen, nach welcher das Triamidoazobenzol den Hauptbestandtheil des Gemisches von Farbkörpern bildet, welche bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin entstehen, haben wir uns zunächst mit den Eigenschaften dieser Farbbase bekannt gemacht. Zu diesem Zweck haben wir ihre Synthese in der Weise durchgeführt, dass wir Phenylenoxaminsäure diazotirten, die Diazoverbindung mit *m*-Phenylendiamin kuppelten und den dabei gebildeten Azokörper mit verdünnter Schwefelsäure verseiften.

---

[1]) Diese Berichte 30, 2111. [2]) Z. 1867, 278.

Phenylenoxaminsäure-azo-*m*-phenylendiamin,
$HOOC.CO.NH.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 g (1 Mol.) Phenylenoxaminsäure mit 2.2 g (1 Mol.) Aetznatron und 4 g (1 Mol.) Natriumnitrit von 96 pCt. in 200 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter Rühren mit einer gekühlten Mischung von 40 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 150 g Wasser vereinigt.

Nach 15 Minuten wurde die klare Lösung der Diazosäure mit einer Lösung von 6 g *m*-Phenylendiamin (1 Mol.) in 60 g Wasser gemischt. Auf Zusatz von Natriumacetat schied sich der gebildete Farbstoff in rothen Flocken ab. Zur Reinigung wurde er in verdünntem Ammoniak gelöst und die heisse klare Lösung mit heisser verdünnter Essigsäure übersättigt. Beim langsamen Erkalten schieden sich concentrisch gruppirte prismatische Krystalle aus. Dieselben wurden nach dem Waschen getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahirt, welcher einen noch nicht näher untersuchten farbigen Begleitkörper entfernte. Die Verbindung zersetzt sich bei 189°, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_5O_3$.

Procente:	C 56.19,	H 4.35.
Gef. »	» 56.29,	» 4.55.

Sie ist unlöslich in heissem Wasser und den meisten organischen Solventien. Mit Ammoniak und Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze.

Das unlösliche, in scharlachrothen Prismen krystallisirende Silbersalz wird durch Fällen der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat gewonnen. Lufttrocken enthält es 3 Mol. Krystallwasser, welche im Exsiccator entweichen, wobei der Körper eine dunkelbraune Farbe annimmt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_5O_3Ag + 3H_2O$.

Procente:	Ag 23.48.
Gef. »	» 23.44, 23.50, 23.56.

Triamidoazobenzol.

Zur Verseifung der Phenylenoxaminsäureazoverbindung wurden 10 g derselben mit 200 g Wasser und 15 g conc. Schwefelsäure während 7 Stunden auf dem Sandbade am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde mit 400 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt, zum Kochen erhitzt, wodurch das als Sulfat ausgeschiedene Triamidoazobenzol in Lösung ging, und letztere nach dem Erkalten von einem geringen Rückstand abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit verd. Natronlauge übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung die Farbbase durch conc. Salzsäure entzogen. Die salzsaure Lösung wurde eingedampft, bis eine

Probe auf Zugabe conc. Salzsäure beim Abkühlen Krystalle abschied. Dann wurde sie mit etwa 80 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt und der Krystallisation überlassen.

Das so gewonnene, mit verdünnter Salzsäure gewaschene, in dunkelrothen warzenförmigen Krystallen krystallisirende salzsaure Salz wurde im Exsiccator getrocknet. Es enthält entsprechend der Angabe von Caro und Griess auf 1 Mol. Base 2 Mol. Salzsäure, nach unserer Beobachtung jedoch ausserdem noch 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_5 . 2HCl + H_2O$.

Procente: Cl 22.33.

Gef. » » 22.31, 22.34.

Es löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die Lösung bläulichroth. Ungebeizte Baumwolle färbt es nicht an.

Das freie Triamidoazobenzol fällt auf Zusatz von Ammoniak zur kalten wässrigen Lösung des Salzes als ein erstarrendes dunkles Harz aus.

In Form gut entwickelter lanzenförmiger, orangerother, glänzender Krystalle erhält man es beim allmählichen Erkalten einer concentrirten, siedendheissen, wässrigen Lösung. Es schmilzt bei 143.5° (nach Täuber und Walder bei circa 144°, nach Caro und Griess bei 137°).

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_5$.

Procente: C 63.44, H 5.73, N 30.83.

Gef. » » 63.64, » 5.79, » 30.99.

In kaltem Wasser ist es wenig, in kochendem ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Die Triacetylverbindung wurde durch viertelstündiges Kochen von 1 g Base und 1 g wasserfreiem Natriumacetat in 20 g Essigsäureanhydrid erhalten. Aus der Lösung in siedendem Eisessig wurde sie durch kochendes Wasser in krystallinischer Form abgeschieden. Zur Reinigung wurde sie aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie schwer löslich ist. Sie bildet feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 264°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}N_5O_3$.

Procente: C 61.19, H 5.38.

Gef. » » 60.76, » 5.68.

Zur Untersuchung der bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin sich abspielenden Vorgänge übergehend, haben wir Beobachtungen gemacht, welche diejenigen von Täuber und Walder im Grossen und Ganzen bestätigen. Wie man die Mengen- und Concentrations-Verhältnisse auch wählen mag, stets ent-

steht, und zwar meist unter Stickstoffentwickelung, ein Gemisch von Farbstoffbasen.

Wir haben uns bemüht, die Bedingungen festzustellen, welche die Bildung von Triamidoazobenzol begünstigen. Es ist uns im Gegensatz zu Caro und Griess bisher nicht gelungen, dieselben derartig zu wählen, dass die genannte Farbstoffbase als Hauptproduct resultirt.

Die relativ beste Ausbeute an Triamidoazobenzol erhielten wir, als wir die durch die Gleichung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ N_2 - Cl \end{matrix} + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ N_2 - C_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix} . HCl$$

wiedergegebene Umsetzung in der Weise zu verwirklichen suchten, dass wir 2 Mol. salzsaures *m*-Phenylendiamin mit 1 Mol. Natriumnitrit in Gegenwart von 3 Mol. Natriumacetat in Wechselwirkung brachten. Das Auftreten von Stickstoff war dabei nicht zu beobachten.

Die Untersuchung von 5 Handelsproducten verschiedener Herkunft, welche uns von den betreffenden Farbenfabriken als aus *m*-Phenylendiamin bereitet in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurden, ergab, dass in allen ein Körper von den Eigenschaften des Triamidoazobenzols enthalten ist, dessen Menge gegenüber derjenigen des Begleitkörpers jedoch sehr zurücktritt.

Mit der Aufklärung des letzteren sind wir noch beschäftigt und beabsichtigen gleich Täuber und Walder die Erkenntniss der Constitution der darin enthaltenen Farbbasen auf synthetischem Wege zu erlangen, falls nicht Gattermann und Küchle[1]) dies Ziel inzwischen schon erreicht haben.

---

400. Louis Henry: Zur Kenntniss der nitrirten Alkohole.

(Eingegangen am 1. October.)

Im Jahre 1895 habe ich eine einfache Methode zur synthetischen Darstellung nitrirter Alkohole beschrieben, welche auf der Condensation von Aldehyden der Fettreihe mit nitrirten Paraffinen der Formeln beruht: $H_3C.NO_2$, $H_2\underset{\cdot}{C}.NO_2$, $H\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}.NO_2$.

Seit dieser Zeit habe ich mich fortgesetzt mit diesem Thema beschäftigt, wie die verschiedenen Mittheilungen in den »Berichten der

---

[1]) Bolley's Technologie 53 (Bd. V, 6), 1213.

Akademie der Wissenschaften zu Brüssel« beweisen. Ich war stets der Ansicht, dass die nitrirten Alkohole noch ein ausgiebiges Material zu weiteren Untersuchungen liefern würden. Thatsächlich ist schon Nitro-isobutylglycerin, $NO_2 . C . [CH_2(OH)]_3$, erhalten durch dreifache Condensation des Formaldehydes $CH_2:O$ mit Nitromethan $H_3C . NO_2$, Gegenstand einer bemerkenswerthen Untersuchung von Seiten der HHrn. Oscar Piloty und Otto Ruff[1]) geworden.

Ich hoffte selbst bei Gelegenheit anderer Arbeiten in einfacher Weise eine vollständige Synthese des Glycerins mit Hülfe des Nitrotrimethylenglycols, $CH_2(OH) . CH(NO_2) . CH_2(OH)$, ausführen zu können. Dieser Körper müsste sich durch Einwirkung von 2 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Nitromethan erhalten lassen. In Wirklichkeit findet aber diese Reaction nicht statt. Die Condensation zwischen den genannten Körpern ist stets eine vollständige, also dreimalige.

Ersetzt man aber in dem Nitromethan Wasserstoff durch Halogen, so wird die Neigung zur Condensation abgeschwächt.

Ich habe einen meiner Schüler, Hrn. Maas, aufgefordert, die Producte der Condensation zwischen Nitrochlormethan, $H_2C<^{Cl}_{NO_2}$, resp. Nitrobrommethan, $H_2C<^{Br}_{NO_2}$, und Formaldehyd näher zu untersuchen.

Bereits kann ich mittheilen, dass Bromnitromethan mit Formaldehyd leicht Bromnitrotrimethylenglycol,

$$CH_2(OH) . CBr(NO_2) . CH_2(OH),$$

liefert, einen festen, in farblosen prächtigen Krystallen sich ausscheidenden Körper.

Ich hoffe, dass es möglich sein wird, diesen Körper durch Reduction in Amidotrimethylenglycol, $CH_2(OH) . CH(NH_2) . CH_2(OH)$, und weiterhin in Glycerin selbst überzuführen.

Ich hoffe, dass es mir gestattet sein wird, diese Synthese ungestört in meinem Laboratorium auszuführen; Jedermann wird unzweifelhaft zugeben, dass der Entdecker der nitrirten Alkohole auch das Recht hat, sich mit den Derivaten zu beschäftigen, welche man aus bestimmten Gliedern dieser Körperklasse erhalten kann.

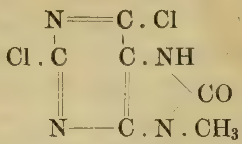
---

[1]) Diese Berichte 30, 1656.

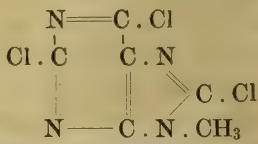
401. Emil Fischer und Lorenz Ach: Ueber das Oxydichlorpurin.

(Eingegangen am 2. October; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Vor 13 Jahren hat der Eine von uns[1]) gezeigt, dass man den Methylharnsäuren den Sauerstoff durch Chlorphosphor theilweise oder gänzlich entziehen und Producte gewinnen kann, welche gechlorte Purine genannt werden. Am ausführlichsten wurde der Vorgang studirt bei der 9-Methylharnsäure (β-Methylharnsäure), welche bei gemässigter Einwirkung des Chlorphosphors ein Methyloxydichlorpurin und bei erschöpfender Behandlung das Methyltrichlorpurin lieferte.



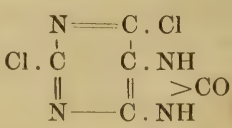
Methyloxydichlorpurin.



Methyltrichlorpurin.

Die Uebertragung dieser Reaction auf die Harnsäure selbst misslang damals wegen ihrer geringen Löslichkeit in Phosphoroxychlorid und wegen ihrer Unbeständigkeit gegen das oxydirende Pentachlorid.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir an Stelle der freien Säure das Kaliumsalz angewandt und die Chlorirung allein durch Phosphoroxychlorid bewerkstelligt. So ist es uns denn gelungen, aus der Harnsäure eine Verbindung $C_5H_2N_4OCl_2$ in reichlicher Menge zu gewinnen, welche in jeder Beziehung dem oben erwähnten Methyloxydichlorpurin entspricht. Dass dieselbe wirklich das 8-Oxy-2.6-dichlorpurin von der Formel



ist, beweist das Resultat der Methylirung, denn hierdurch entsteht das längst bekannte 7.9-Dimethyloxydichlorpurin vom Schmp. 184⁰, dessen Structur durch Spaltungen festgestellt ist[2]).

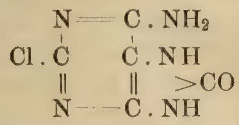
Durch Reduction mit Jodwasserstoff wird das neue Oxydichlorpurin gerade so wie die methylirten Chlorpurine in das zugehörige 8-Oxypurin übergeführt. Ferner kann es durch längeres Erhitzen mit Salzsäure in Harnsäure zurückverwandelt werden. Endlich lassen sich die Chloratome successive durch die Aminogruppe ersetzen. Das

---

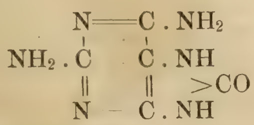
[1]) E. Fischer, diese Berichte 17, 328 und 1776.

[2]) E. Fischer, diese Berichte 17, 1780.

durch diese Reaction zuerst entstehende Product ist, wie aus den später zu beschreibenden Beziehungen zum Adenin hervorgeht, das 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin:



und liefert bei der Reduction das mit dem Guanin isomere 6-Amino-8-oxypurin. Bei stärkerer Einwirkung des Ammoniaks wird auch das zweite Chloratom ersetzt, und es resultirt das 2.6-Diamino-8-oxypurin:



8-Oxy-2.6-dichlorpurin.

1 Theil scharf getrocknetes harnsaures Kalium wird mit 1.2 Theilen Phosphoroxychlorid gut gemischt und im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 160—170° erhitzt. Im Kleinen giebt man zweckmässig harnsaures Kalium und Oxychlorid schichtenweise in's Einschmelzrohr und schüttelt nach dem Zuschmelzen kräftig durcheinander. Nach dem Erkalten ist noch ziemlich starker Druck im Gefäss. Man zersetzt die dunkel gefärbte, zusammengebackene Masse mit Wasser und saugt das abgeschiedene Product ab. Zur Zerstörung der Nebenproducte trägt man die auf dem Wasserbade getrocknete Masse in 4—6 Theile heisse Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 portionenweise ein und kocht 20—30 Minuten über freier Flamme. Dabei bleibt das Oxydichlorpurin zum grössten Theil ungelöst. Der Rest scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ab. Man erhält so ein gelb gefärbtes, fein krystallinisches Pulver. Die Ausbeute beträgt 40—50 pCt. des angewandten harnsauren Kaliums.

Für die weitere Reinigung dient das schön krystallisirende Ammoniumsalz, welches am besten in alkoholischer Lösung bereitet wird. Man suspendirt zu dem Zwecke das gepulverte Oxydichlorpurin etwa in der 24-fachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols und fügt dann alkoholisches Ammoniak hinzu, bis das Purin unter Zurücklassung von einigen braunen Flocken in Lösung gegangen ist. Man kocht dann noch mit etwas Thierkohle und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniumsalz in grossen, ganz schwach gelb gefärbten Blättern ab. Wird die Krystallisation durch starke Abkühlung befördert, so beträgt die Ausbeute etwa zwei Drittel des angewandten Oxydichlorpurins. Der Rest desselben wird aus der Mutterlauge

durch Eindampfen und abermalige Krystallisation gewonnen. Aus dem Ammoniumsalz gewinnt man durch Lösen in Wasser und Ansäuern das Oxydichlorpurin. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. des Rohproductes oder 32—40 pCt. des angewandten harnsauren Kaliums. Man kann auch das Ammoniumsalz in wässriger Lösung darstellen und durch Umkrystallisiren reinigen, muss aber dann mit der ziemlich grossen Löslichkeit desselben in Wasser rechnen.

Für die Analyse wurde das Oxydichlorpurin noch zweimal aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse des bei 110° getrockneten Productes: Ber. für $C_5H_2N_4OCl_2$.

Procente:	C 29.30,	H 0.98,	N 27.32,	Cl 34.60.
Gef.	»	» 29.20,	» 1.45,	» 27.22,	» 34.42.

Beim Erhitzen im Capillarrohr fängt das Oxydichlorpurin erst über 350° an, schwach braun zu werden, und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur allmählich, ohne zu schmelzen.

Es löst sich in ungefähr 120 Theilen siedendem Alkohol[1]) und krystallisirt daraus beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, häufig verwachsenen, farblosen Prismen. Von kochendem Wasser sind ungefähr 1000 Theile zur Lösung erforderlich, bei längerem Stehen in der Kälte krystallisirt es daraus in mikroskopisch kleinen, schiefen Täfelchen oder in spiessartigen Formen.

Es löst sich leicht in Alkalien, wässrigem Ammoniak und beim Kochen auch in Alkalicarbonaten. Das schön krystallisirende Ammoniumsalz ist oben beschrieben. Die Alkalisalze sind in Wasser viel leichter löslich, werden aber durch sehr concentrirtes Alkali in der Kälte in äusserst feinen, biegsamen Nädelchen abgeschieden. Diese Fällung erfolgt bei der Natriumverbindung rascher, als bei dem Kaliumsalz. Besonders schön ist das Baryumsalz; es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen Nadeln, welche häufig büschel- oder sternförmig verwachsen sind.

Leicht löst sich das Oxydichlorpurin in concentrirter Schwefelsäure, wird aber durch Wasser daraus sofort gefällt. Auch heisse concentrirte Salpetersäure löst es in ziemlich grosser Menge und oxydirt es nur langsam. In concentrirter kochender Salzsäure ist es dagegen sehr schwer löslich, noch weniger wird es von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen.

---

[1]) Diese Löslichkeitszahlen bedeuten immer Gewichtstheile. Wenn sie nur als approximative Werthe angegeben sind, wird man sich nicht wundern, bei genauen Bestimmungen Abweichungen vielleicht von 10 pCt. oder noch etwas mehr zu finden. Ich habe aber doch geglaubt, dieselben mittheilen zu sollen, da sie sehr viel mehr sagen, als die sonst üblichen Ausdrücke »schwer löslich, leicht löslich u. s. w.«

Verwandlung des Oxydichlorpurins in Harnsäure.

Wird das feingepulverte Oxydichlorpurin mit der 50-fachen Gewichtsmenge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr unter fortwährender schüttelnder Bewegung auf 120° erhitzt, so erfolgt nach 3—4 Stunden klare Lösung, und nach 7 Stunden ist die Zersetzung zum grössten Theil beendet. Nach dem Erkalten ist nur schwacher Druck im Rohr, und die gelbe Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen einen gelbbraunen Rückstand, dessen Menge nach dem Waschen mit Wasser 50—60 pCt. der angewandten Chlorverbindung beträgt. Das Product ist grösstentheils Harnsäure. Zur Reinigung wird dasselbe zunächst in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch Salzsäure gefällt, dann mit Alkohol ausgekocht, um kleine Mengen einer Chlorverbindung zu entfernen, und schliesslich nochmals in alkalischer Lösung mit Thierkohle behandelt. Durch Salzsäure wird jetzt ein schwach gelbliches Krystallpulver gefällt. Will man die Säure ganz farblos erhalten, so ist es nöthig, sie aus der 1800-fachen Menge heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umzukrystallisiren. Das so gewonnene Präparat besteht aus mikroskopisch kleinen, rechteckigen Blättchen, welche alle Reactionen und auch die Zusammensetzung der Harnsäure zeigen.

Analyse des bei 110° getrockneten Körpers: Ber. für $C_5H_4N_4O_3$.

Procente:	C	35.71,	H 2.38.
Gef. »	»	35.49,	» 2.63.

Methylirung des Oxydichlorpurins.

Am leichtesten gelingt die Verwandlung in das Dimethylderivat. Sie kann sowohl auf trocknem Wege mit dem Bleisalz, wie auf nassem mit dem Kaliumsalz ausgeführt werden. In beiden Fällen ist das Product identisch mit dem bekannten 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin.

Um das Bleisalz zu bereiten, werden 2 g Oxydichlorpurin in 20 ccm Normalkalilauge und 30 ccm Wasser gelöst und in der Siedehitze mit einer concentrirten Lösung von 3.7 g Bleiacetat gefällt. Der farblose Niederschlag wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 125° getrocknet. Erhitzt man 3.6 g dieses Salzes mit 3 g Jodmethyl und 3 ccm Aether im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100—110°, so geht beim Auskochen des Röhreninhaltes mit Alkohol das gebildete Dimethylderivat in Lösung und scheidet sich aus der concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten in hübschen Nadeln ab. Die Ausbeute betrug aber nur 40 pCt. der Theorie.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte das Product den Schmelzpunkt des 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurins. Zur weiteren Identificirung wurde es in das entsprechende Dimethyloxydiäthoxy-

purin[1]) verwandelt, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 126° (corr. 128°) hatte.

Glatter verläuft die Methylirung auf nassem Wege und ist ausserdem viel bequemer auszuführen. Man löst das Oxydichlorpurin entweder in der für 2 Moleküle berechneten Menge wässriger Kalilauge und erhitzt nach Zugabe von Jodmethyl unter dauerndem Schütteln im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur, wobei das in Alkali unlösliche Dimethylderivat sich krystallinisch ausscheidet, oder man verwendet eine methylalkoholische Lösung und erhitzt mehrere Stunden auf 100—110°.

Schwieriger ist es, die Methylirung so zu leiten, dass das Monomethylderivat resultirt. Das gelingt aber bei niederer Temperatur in stark alkalischer, wässrig-alkoholischer Lösung, wenn die Menge des Jodmethyls nur einem Molekül entspricht. Wird dagegen letzteres im Ueberschuss angewandt, so entsteht auch hier, allerdings recht langsam, das Dimethylderivat. Dem entsprechend werden für die Bereitung des Monomethylproductes 10 g reines Oxydichlorpurin in 40 g Wasser und 7 g Aetzkali gelöst, dann mit 40 ccm Alkohol vermischt und in einer Kältemischung gekühlt. Dazu giebt man 7 g Jodmethyl und lässt die Mischung bei 1° stehen. Bei zeitweisem Umschütteln geht das Jodmethyl im Laufe von 5—10 Stunden in Lösung. Man lässt die klare Lösung noch 48 Stunden im Eisschrank stehen, filtrirt von einem kleinen Bodensatz und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade. Aus der wässrig-alkalischen Lösung fällt das Methylproduct durch Essigsäure krystallinisch aus. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der Theorie, und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol genügt, um ein reines Präparat zu gewinnen.

Analyse des bei 110° getrockneten Körpers: Ber. für $C_6H_4N_4OCl_2$.

Procente: C 32.88, H 1.83.

Gef. » » 32.75, » 2.25.

Das Product ist identisch mit dem 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. Dies wurde einerseits durch den Schmelzpunkt und die sonstigen äusseren Merkmale, andererseits durch die Verwandlung in 7-Methylharnsäure bewiesen. Den letzten Versuch hielten wir für nothwendig, weil 7- und 9-Methyloxydichlorpurin nach den äusseren Eigenschaften leicht verwechselt werden können. Die Umwandlung in die Methylharnsäure geschah durch 4-stündiges Erhitzen des Methyloxydichlorpurins mit der 8-fachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) auf 130°. Nach dem Verdampfen der Salzsäure wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, dann zur Zerstörung einer geringen Menge chlorhaltiger Substanz mit der 5-fachen Menge rauchender Jodwassersäure auf dem Wasserbade erwärmt, und die Harnsäure durch Wasser

[1]) Diese Berichte 17, 336.

wieder abgeschieden. Das so gewonnene Product enthielt keine nennenswerthen Mengen von 9-Methylharnsäure, wohl aber besass es die charakteristischen Eigenschaften (grosse Löslichkeit in Wasser, schön krystallisirendes Ammoniumsalz) der 7-Methylharnsäure. Das aus Wasser umkrystallisirte lufttrockne Präparat enthielt auch wie jene ein Molekül Krystallwasser.

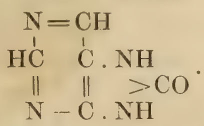
Krystallwasserbestimmung: 0.3208 g Substanz verloren beim einstündigen Erhitzen auf 140° 0.0295 g H_2O.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_4O_3 + H_2O$.

Procente: H_2O 9.00.

Gef. » » 9.20.

8-Oxypurin,



Um diese mit dem Hypoxanthin isomere Base darzustellen, wird das fein gepulverte 8-Oxy-2.6-dichlorpurin mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) auf dem Wasserbade erhitzt und soviel Jodphosphonium eingetragen, dass das freiwerdende Jod wieder verschwindet. Nach 15—20 Minuten erwärmt man dann über freier Flamme unter weiterem Zusatz von Jodphosphonium, bis eine klare, fast farblose Lösung entstanden ist. Wird dieselbe auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt das jodwasserstoffsaure Oxypurin als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück. Dieselbe wird in warmem Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt, wobei in der Regel schon Krystallisation erfolgt, dann zur völligen Abscheidung der Base zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Durch Umkrystallisiren desselben aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man die reine Base in farblosen, äusserst feinen, biegsamen Nädelchen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Für die Analyse wurde das Product bei 110° getrocknet, wobei aber kaum Gewichtsverlust eintrat.

Analyse: Ber. für $C_5H_4N_4O$.

Procente: C 44.1, H 2.94, N 41.2.

Gef. » » 43.97, » 3.00, » 40.89.

Das 8-Oxypurin schmilzt nicht ganz scharf gegen 317° (corr.) ohne Zersetzung und lässt sich bei höherer Temperatur sogar partiell in kleinerer Menge destilliren. Es löst sich in ungefähr 12 Theilen heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten sofort als dicker Brei feiner Nädelchen ab. Auch in kaltem Wasser ist es verhältnissmässig leicht löslich, erheblich schwerer wird es von Alkohol aufgenommen. Die heisse wässrige Lösung reagirt auf Lakmuspapier sauer und zerlegt langsam das Calciumcarbonat. Dementsprechend löst es

sich leicht in Alkalien und in erheblicher Quantität auch in überschüssigem Ammoniak; beim Kochen wird aber die Ammoniumverbindung zersetzt.

Mit Mineralsäuren bildet das Oxypurin beständige, meist leicht lösliche Salze. Das oben erwähnte Jodhydrat krystallisirt aus heissem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in hübschen farblosen Prismen. Noch leichter löslich sind Hydrochlorat und Sulfat, verhältnissmässig schwer löslich ist in kaltem Wasser das Nitrat; es fällt aus der warm bereiteten Lösung beim Abkühlen ziemlich rasch in spiessförmigen und vielfach büschelförmig verwachsenen Krystallen mit schlecht ausgebildeten Flächen. Das Chloroplatinat scheidet sich aus der concentrirten warmen Lösung langsam in ziemlich derben, gelbrothen Krystallen aus. Das Aurochlorat krystallisirt aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure, worin es sehr leicht löslich ist, in feinen gelben Blättchen.

Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung der Base einen amorphen Niederschlag, welcher sich in warmer verdünnter Salpetersäure löst, woraus dann beim Abkühlen feine, meist sternförmig verwachsene Nädelchen krystallisiren.

6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin.

1 Theil sorgfältig gereinigtes 8-Oxydichlorpurin wird mit 25 Theilen alkoholischem Ammoniak, welches aus gleichen Volumen bei 0^0 gesättigtem alkoholischem Ammoniak und absolutem Alkohol hergestellt ist, im geschlossenen Rohr während 6 Stunden im Luftbad auf 150^0 erhitzt. Da das hierbei zunächst entstehende Ammoniumsalz des Oxydichlorpurins und ebenso der später gebildete Aminokörper in dem Alkohol schwer löslich sind, so findet während der ganzen Operation keine vollkommene Lösung statt. Trotzdem ist die Umsetzung so gut wie vollständig. Nach dem Erkalten ist das Aminooxychlorpurin zum allergrössten Theil als hellrothe, aus kugligen Aggregaten bestehende Krystallmasse abgeschieden, und da die Mutterlauge andere Producte enthält, welche die spätere Reinigung des Aminokörpers erschweren, so ist es rathsam, zu filtriren und den Rückstand allein zu verarbeiten. Bei gut gelungener Operation löst sich derselbe in verdünnter heisser Salzsäure völlig auf. Man kann ihn dann direct zur Darstellung des schön krystallisirenden Baryumsalzes verwenden. Wenn dagegen eine Probe des Productes von Salzsäure unvollständig aufgenommen wird, so ist zunächst die Reinigung über das Hydrochlorat vortheilhaft. Man kocht zu dem Zweck das Rohproduct mit der 60-fachen Menge 12-procentiger Salzsäure, filtrirt und lässt erkalten. Dabei scheidet sich das Hydrochlorat in schwach gelb gefärbten Nadeln aus der Lösung ab. Dieselben werden filtrirt, dann in Wasser suspendirt, mit Ammoniak übersättigt, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, bis die abgeschiedene Base einen dichten Nieder-

schlag bildet, und letzterer filtrirt. Zur völligen Reinigung dient dann das Baryumsalz, welches man auch direct aus dem Rohproduct darstellen kann, wenn dasselbe in Salzsäure klar löslich ist.

Zu dem Zweck wird 1 Theil der Base mit 2 Theilen krystallisirtem Barythydrat und 70 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, wobei fast klare Lösung erfolgt. Man fügt noch etwas Thierkohle zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und filtrirt siedend heiss. In der Kälte scheidet sich das Baryumsalz in farblosen, feinen, langen Nadeln ab, welche nach dem Abkühlen auf 0° filtrirt werden. Ihre Menge ist ungefähr gleich der des angewandten Productes. Für die völlige Reinigung ist es nothwendig, das Salz nochmals aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Barythydrat umzukrystallisiren, wobei auch der Verlust nur gering ist, da das Salz in kaltem überschüssigem Barytwasser sehr schwer löslich ist. Zur Gewinnung der freien Base wird das Baryumsalz abermals in heissem Wasser gelöst und Essigsäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt. Dabei scheidet sich die Base sofort in äusserst feinen, verfilzten Nädelchen ab, welche nach dem Erkalten filtrirt werden. Für die Analyse wurde das Product bei 120° getrocknet.

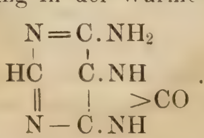
Analyse: Ber. für $C_5H_4N_5ClO$.

Procente: C 32.34, H 2.15, N 37.73, Cl 19.14.

Gef. » » 32.44, » 2.46, » 37.61, » 19.12.

War das Product nicht über das Baryumsalz gereinigt, so gab die Analyse stets etwa 1 pCt. zu wenig Chlor und bei dem nur einmal krystallisirten Baryumsalz betrug die Differenz auch noch $^1/_2$ pCt. Chlor. Das Aminochloroxypurin verändert sich bis 360° kaum, bei höherer Temperatur verkohlt es, ohne zu schmelzen; es löst sich in heissem Wasser sehr schwer und fällt beim Erkalten in leichten Flocken aus. In Alkohol ist es ebenfalls sehr schwer löslich. Von stark verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen. Ueberschüssige Natronlauge fällt aus dieser Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, das Natriumsalz in feinen verfilzten Nadeln. Warmes Ammoniak löst auch in erheblicher Menge. Diese Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der sich sehr rasch schwärzt. In 25-procentiger heisser Schwefelsäure löst sich die Base verhältnissmässig schwer, und beim Erkalten fällt das Sulfat in feinen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln. Das Hydrochlorat ist oben beschrieben. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zerstört die Verbindung in der Wärme sehr rasch.

6-Amino-8-oxypurin,



Das Aminooxychlorpurin wird mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) unter Zusatz von Jodphosphonium

auf dem Wasserbade erwärmt und häufig geschüttelt, um die Wirkung des Jodphosphoniums zu unterstützen. Die Base geht allmählich in Lösung und die Reduction ist nach 15—20 Minuten beendet, was man an der völligen Entfärbung der Flüssigkeit erkennt. Schon während der Operation scheidet sich das Jodhydrat der chlorfreien Base in schönen Krystallen ab. Ohne dasselbe zu filtriren, verdampft man die ganze Masse zur Trockne, löst das in schönen Prismen krystallisirte Jodhydrat in heissem Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Dabei fällt das Aminooxypurin als farbloser, krystallinischer Niederschlag. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. des angewandten Chlorkörpers. Zur weitern Reinigung wurde die Base in der zwanzigfachen Menge heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und wieder durch einen schwachen Ueberschuss von Ammoniak ausgefällt.

Der aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Niederschlag verlor, nachdem er lufttrocken geworden war, bei 115^0 nur 2 pCt. an Gewicht und zeigte dann die Zusammensetzung $C_5H_5N_5O$.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_5O$.

Procente: C 39.73, H 3.31, N 46.36.

Gef. » » 39.44, » 3.56, » 46.25.

Die Base zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Nach einer approximativen Bestimmung verlangt sie etwa 500 Theile kochenden Wassers zur Lösung.

Sie löst sich in etwa 70 Theilen heisser 10-procentiger Schwefelsäure, und beim Erkalten fällt das Sulfat zum grössten Theil in schönen klaren Krystallen aus, welche meist aus schiefen vierseitigen Platten bestehen und kein Krystallwasser enthalten (Unterschied von Guaninsulfat). Bei langsamer Krystallisation sind die Formen viel grösser, aber weniger charakteristisch.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 130^0 kaum an Gewicht und gab dann folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 24.50, C 30.00, H 3.00.

Gef. » » 24.78, » 29.93, » 3.16.

Das Salz wird von reinem Wasser zerlegt.

Leichter löslich ist das Nitrat; es krystallisirt aus warmer verdünnter Salpetersäure in feinen, meist sternförmig verwachsenen Nadeln.

Hydrochlorat, Aurochlorat und Chloroplatinat sind in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Die Base reducirt ammoniakalische Silberlösung, besonders wenn dieselbe im Ueberschuss angewandt ist, schon in gelinder Wärme sehr stark. Diese Erscheinung tritt zwar beim Guanin und dem isomeren 6-Amino-2-oxypurin auch ein, wenn überschüssiges Silbernitrat angewandt und gekocht wird, aber viel langsamer und schwächer.

2.6-Diamino-8-oxypurin,
$$\begin{array}{lll} & N = C.NH_2 & \\ & \;\;\,| \quad\;\; | & \\ NH_2.C & \quad\;\; C.NH & \\ \;\;\;\;\; \| & \quad\;\; \| & >CO \\ & N - C.NH & \end{array}.$$

Erhitzt man das Oxydichlorpurin mit wässrigem Ammoniak an Stelle des alkoholischen Ammoniaks auf 150°, so tauscht es beide Chloratome gegen die Aminogruppe aus. Der Process verläuft aber nicht glatt, da die Ausbeute nur etwa 30 pCt. der Theorie beträgt.

9 g sorgfältig gereinigtes Oxydichlorpurin wurden mit 90 ccm wässrigem Ammoniak von 14 pCt. Gehalt im Luftbad 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. In der Kälte schieden sich schwach gelb gefärbte, blättrige Krystalle ab, deren Menge 2.8 g betrug.

Die Mutterlauge, deren Verarbeitung auf Diaminooxypurin sich nicht mehr lohnt, enthält ausser Salmiak und einem organischen chlorhaltigen Körper noch leicht lösliche Producte, welche nicht näher untersucht wurden. Zur Reinigung wurde die rohe Base mit ungefähr 150 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure von 14 pCt. ausgekocht, wobei ein geringer amorpher Rückstand blieb, das Filtrat mit etwas Thierkohle gekocht und die abermals filtrirte, noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit abgekühlt. Dabei schied sich das Hydrochlorat krystallinisch ab. Dasselbe wurde filtrirt und nochmals aus ungefähr 25 ccm heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Um die Abscheidung aus dieser Lösung zu erleichtern, fügte man noch einige ccm starker Salzsäure zu. Dabei fiel das Hydrochlorat in langen farblosen Nadeln aus. Seine Menge betrug nach dem Trocknen 1.5 g. Das Salz ist in reinem Wasser viel leichter löslich, als in verdünnter Salzsäure.

Für die Darstellung der freien Base wurde das Salz in 50 ccm Wasser heiss gelöst, und Ammoniak in geringem Ueberschuss zugefügt, wobei alsbald die Abscheidung von farblosen, langen Nadeln erfolgte. Dieselben wurden nach dem Erkalten filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Verlust, welcher durch diese Operation entsteht, ist nur gering. Das so erhaltene Product ist für alle weiteren Operationen rein genug. Da es aber noch eine Spur Chlor enthielt, so wurde es für die Analyse in einem Gemisch von ungefähr 120 Theilen Wasser und 30 Theilen Ammoniak von 14 pCt. heiss gelöst. Beim Wegkochen des Ammoniaks schied sich dann die Base in farblosen Nadeln ab, welche für die Analyse verwandt wurden. Im lufttrocknen Zustande enthalten die Krystalle 1 Mol. Wasser, welches bei 9-stündigem Erhitzen auf 130° völlig entweicht.

Analyse: Ber. für $C_5N_6H_6O + H_2O$.

Procente: H_2O 9.78.

Gef. » » 9.69.

Analyse der trocknen Substanz:

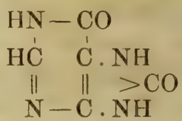
Analyse: Ber. für $C_5H_6N_6O$.

Procente: C 36.14, H 3.61, N 50.60.

Gef. » » 36.12, » 3.81, » 50.47.

Das Diaminooxypurin hat keinen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr bleibt es bis 380° unverändert, bei höherer Temperatur verkohlt es. Es löst sich in ungefähr 350 Theilen heissem Wasser. Das schön krystallisirende Hydrochlorat ist schon erwähnt. Schwerer löslich ist das Sulfat, es scheidet sich aus heissem Wasser, worin es auch noch recht schwer löslich ist, beim Erkalten rasch in feinen Nädelchen ab. Das Nitrat ist auch ziemlich schwer löslich in Wasser. Beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure wird es, auch wenn die Säure verdünnt ist, alsbald zerstört.

Das Chloroplatinat hat eine ähnliche Löslichkeit wie das Hydrochlorat. Es krystallisirt aus der warmen Lösung in gelbrothen Blättchen, welche häufig eigenthümlich gezackt und schwertförmig aussehen.

6.8-Dioxypurin,  .

Diese mit dem Xanthin isomere Verbindung entsteht aus dem 6-Amino-8-oxypurin durch salpetrige Säure. 1 Theil der Aminobase, welche über das Sulfat gereinigt ist, wird in 16 Theilen 15-procentiger Salzsäure heiss gelöst und dann zu der auf 40° abgekühlten Flüssigkeit allmählich 0.7 Theile Natriumnitrit, d. h. die für $1^1/_2$ Mol. berechnete Menge unter gutem Umschütteln hinzugefügt. Alsbald tritt lebhafte Gasentwickelung ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich schon das Dioxypurin als farbloses Pulver ab. Die Reaction geht bei einer Temperatur von 40—45° in verhältnissmässig kurzer Zeit zu Ende. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 90 pCt. der angewandten Aminobase. Das Product wurde zuerst aus etwa 270 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure und dann nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Verbindung wird so in glänzenden, langen, schmalen Blättern, welche an den kurzen Enden eigenthümlich gezackt sind, gewonnen. Lufttrocken enthalten dieselben 1 Mol. Krystallwasser, welches vollständig erst bei längerem Erhitzen auf 150° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_5H_4N_4O_2 + H_2O$.

Procente: H_2O 10.59.

Gef. » » 10.77.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_5H_4N_4O_2$.

Procente: C 39.47, H 2.63, N 36.83.

Gef. » » 39.21, » 2.72, » 36.57.

Die Verbindung zersetzt sich über 400°, ohne zu schmelzen; sie löst sich in ungefähr 270 Theilen heissem Wasser. Von Alkalien und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung giebt in der Kälte mit Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt. Gegen Oxydationsmittel ist sie empfindlicher, als das Xanthin; so wird sie von starker Salpetersäure schon in gelinder Wärme zerstört. Von dem Xanthin unterscheidet sie sich ferner durch das Verhalten gegen Chlor, denn bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure giebt sie kein Alloxan. Die heisse wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber alsbald einen farblosen, ziemlich dichten Niederschlag, welcher sich in heisser, nicht zu verdünnter Salpetersäure löst. In viel kaltem Barytwasser löst sich die Substanz im ersten Moment, dann aber beginnt alsbald die Krystallisation des Barytsalzes, welches aus sehr feinen, meist büschel- oder sternförmig verwachsenen Nädelchen besteht.

Methylirung des 6.8-Dioxypurins. Wird das Dioxypurin in Normalkalilauge (3 Mol.) gelöst und mit 3 Mol. Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100° dauernd geschüttelt, so entsteht eine klare, farblose Lösung, in welcher grosse Mengen des 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurins enthalten sind. Zur Isolirung desselben wird die Lösung verdampft und der Rückstand mit Chloroform ausgekocht. Die beim Verjagen des Chloroforms bleibende Masse wird in wenig Wasser gelöst, mit starker Natronlauge gefällt, wieder mit Chloroform aufgenommen und zum Schluss noch aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2$.

Procente:	C 49.48,	H 5.15.
Gef. »	» 49.25,	» 5.24.

Schmelzpunkt 229—230° und andere Eigenschaften stimmten genau mit dem auf anderem Wege dargestellten 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin[1]) überein.

Zum Schluss sagen wir Hrn. Dr. P. Hunsalz für die werthvolle Hülfe, welche er uns bei diesen Versuchen leistete, besten Dank.

Berlin und Waldhof bei Mannheim.

---

[1]) E. Fischer, diese Berichte 30, 1852.

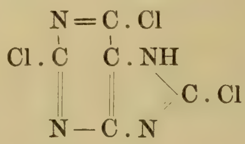
402. Emil Fischer: Ueber das Trichlorpurin.

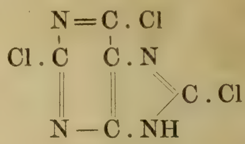
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 2. October; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

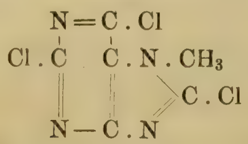
Während die beiden isomeren, längst bekannten Methyloxydichlorpurine durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid leicht in die entsprechenden Trichlorverbindungen verwandelt werden können, erfordert die gleiche Reaction beim 8-Oxy-2.6-dichlorpurin besonders günstige Bedingungen. Die Anwendung von Phosphorpentachlorid ist hier direct schädlich, und das Phosphoroxychlorid wirkt auch nur dann in dem gewünschten Sinne, wenn bei sorgfältiger Regulirung der erforderlichen Temperatur seine Menge sehr gross ist und die Einwirkung auf das schwer lösliche Oxydichlorpurin durch häufiges Schütteln unterstützt wird. Dadurch erklärt es sich, dass zahlreiche Versuche, welche ich früher zur Gewinnung dieser Verbindung angestellt habe, fehlschlugen.

Für das Trichlorpurin lassen sich aus der Bildungsweise mit gleichem Rechte die beiden folgenden Formeln

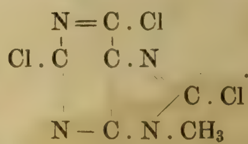




ableiten. Die Hoffnung, zwischen denselben durch die Methylirung entscheiden zu können, hat sich nicht erfüllt; denn es entstehen dabei gleichzeitig die beiden schon bekannten Methyltrichlorpurine:



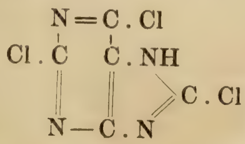
und



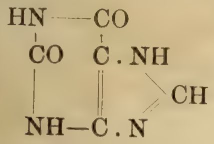
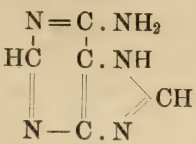
Man könnte nun vermuthen, dass das Trichlorpurin ein Gemisch der beiden isomeren Formen sei. Da es mir aber bisher nicht gelungen ist, beim Trichlorpurin oder bei den später beschriebenen Amino- und Oxy-Derivaten desselben isomere Formen zu isoliren, so bin ich genöthigt, jene Annahme zu verwerfen und das Trichlorpurin vorläufig als eine einheitliche Substanz zu betrachten. Es liegt also hier wiederum ein Fall von sogenannter Tautomerie vor, welcher am meisten an die von H. v. Pechmann[1]) studirten Erscheinungen bei den Amidinen erinnert. In der That kann die Atomgruppe, um welche es sich hier bei dem Trichlorpurin oder

[1]) Diese Berichte **28**, 869 und 2362; **30**, 1779.

ähnlichen Verbindungen der Purinreihe handelt, als eine Amidingruppe aufgefasst werden. Das Studium der Tautomerie bietet hier noch ein besonderes Interesse, weil die Isomerie der Alkylderivate in den Metamorphosen viel schärfer zu Tage tritt, als bei den einfachen Amidinen, und weil in Folge der ringförmigen Verkettung der Amidingruppe grössere Aussicht vorhanden ist, auch die beiden isomeren Wasserstoffverbindungen zu gewinnen. Aus Bequemlichkeit werde ich in Zukunft für Trichlorpurin nur die eine Formel



gebrauchen, ebenso wie ich für Xanthin, Adenin u. s. w., bei welchen die Verhältnisse genau ebenso liegen, die Formeln

 und 

der Einfachheit halber bevorzugt habe.

Das Trichlorpurin unterscheidet sich von seinen Methylderivaten scharf durch die saure Natur. Es bildet mit den Metallen und mit Ammoniak ziemlich beständige Salze und die Folge davon ist, dass es von Basen nicht allein schwerer zersetzt wird, sondern auch die Chloratome in anderer Reihenfolge als die Methylverbindungen abgiebt. Diesem glücklichen Umstande verdanke ich vorzugsweise das Gelingen der Synthesen von Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Adenin, welche in der folgenden Mittheilung beschrieben sind.

Darstellung und Eigenschaften des Trichlorpurins.

Fein gepulvertes 8-Oxy-2.6-dichlorpurin wird mit der 70-fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäss 4 Stunden im Oelbade auf 150—155° unter möglichst häufiger Bewegung der Masse erhitzt. Zum Schluss der Operation muss eine klare, nur schwach gelb gefärbte Lösung entstanden sein. Verdampft man dieselbe jetzt im Vacuum, bis das Phosphoroxychlorid möglichst vollständig entfernt ist, so bleibt ein amorpher Rückstand, welcher beim Schütteln mit kaltem Wasser krystallinisch wird. Das farblose Product wird filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Seine Menge beträgt fast ebenso viel wie diejenige des angewandten Oxydichlorpurins. Dasselbe wird zunächst mit der fünffachen Gewichtsmenge Aether ausgelaugt, wobei der allergrösste Theil in Lösung geht. Nach dem

Verdampfen des Aethers wird der krystallisirende Rückstand mit der 60fachen Menge Wasser ausgekocht, wobei das Trichlorpurin anfangs schmilzt und sich völlig löst, während ein ihm beigemengter Fremdkörper als feste Masse zurückbleibt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten das Trichlorpurin in feinen farblosen Blättchen aus, welche schon fast rein sind. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen bei 110° ungefähr 65 pCt. des angewandten Oxydichlorpurins.

Zur völligen Reinigung löst man das Product in der vierfachen Menge warmem Wasser, unter Zusatz von Ammoniak. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniaksalz in langen Nadeln aus, welche grösstentheils zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Dieselben werden nach dem Abkühlen auf 0° filtrirt uud mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Man löst es wieder in warmem Wasser, kühlt ab und übersättigt, bevor die Krystallisation beginnt, mit Salzsäure. Dann krystallisirt das reine Trichlorpurin in schönen grossen Blättern. Der Verlust, welchen man bei dieser Reinigung erleidet, beträgt kaum mehr als 5 pCt. Für die Analyse war das Product nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die lufttrockenen Krystalle enthalten 5 Moleküle Wasser, welches bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° völlig entweicht.

Analyse: Ber. für $C_5HN_4Cl_3 + 5H_2O$.
Procente: H_2O 28.71.
Gef. » » 28.69, 28.63.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_5HN_4Cl_3$.
Procente: C 26.84, H 0.45, N 25.05, Cl 47.65.
Gef. » » 26.87, » 0.60, » 24.84, » 47.37.

Das trockne Trichlorpurin beginnt beim raschen Erhitzen gegen 180° zu sintern und zersetzt sich zwischen 184° und 186° (corr. 187° bis 189°) unter plötzlicher Schmelzung und starker Gasentwickelung. Die trockne Substanz löst sich in ungefähr 70 Theilen heissem Wasser klar auf. In warmem Alkohol und Aceton ist sie sehr leicht löslich. Von siedendem Alkohol genügt schon die gleiche Gewichtsmenge. Beim Erkalten erfolgt dann allerdings Krystallisation. Geringer ist die Löslichkeit für Aether und nimmt dann successive ab für Chloroform, Benzol und Petroläther, von welchen der letztere nur Spuren aufnimmt.

Die Beobachtung, dass die Löslichkeit des Trichlorpurins in heissem Wasser und Alkohol viel grösser ist, als diejenige der beiden Methyltrichlorpurine, verdient hervorgehoben zu werden, weil gewöhnlich bei den Purinkörpern das Methyl die Löslichkeit erheblich vergrössert.

Die wässrige Lösung des Trichlorpurins röthet Lakmus stark und zersetzt die Carbonate in der Hitze leicht. Die stark saure Natur der Verbindung zeigt sich auch in der Beständigkeit des zuvor erwähnten Ammoniaksalzes beim Kochen der wässrigen Lösung und in der Beobachtung, dass sie aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Essigsäure nicht gefällt wird.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in concentrirtem Alkali schwer löslich. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus warmer starker Kalilauge beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln. Calcium- und Baryum-Salz entstehen rasch beim Kochen der wässrigen Lösung mit den Carbonaten und sind ebenfalls leicht löslich. Versetzt man die ammoniakalische Lösung des Trichlorpurins mit einer ammoniakalischen Lösung eines Zinksalzes, so entsteht ein farbloser, körniger Niederschlag einer Zinkverbindung. Dieselbe löst sich in sehr viel verdünntem Ammoniak in der Wärme wieder auf.

Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als farbloser, amorpher Niederschlag, welcher beim Kochen ziemlich dicht und leicht filtrirbar wird. Dasselbe löst sich in viel Ammoniak und fällt beim Wegkochen desselben sofort wieder aus.

Verwandlung des Trichlorpurins in 8-Oxy-2.6-dichlorpurin.

Dieselbe lässt sich gerade so wie bei den beiden Methyltrichlorpurinen leicht durch Behandlung mit starken Säuren bewerkstelligen. Erwärmt man z. B. fein gepulvertes Trichlorpurin mit der 30-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure zum Sieden, so geht es in Lösung, und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des sehr viel schwerer löslichen Oxydichlorpurins. Bei halbstündigem Kochen ist die Umwandlung beendet. Fügt man dann zur Säure das gleiche Volumen Wasser und lässt erkalten, so scheidet sich die Oxyverbindung so vollständig ab, dass die Ausbeute nahezu der Theorie entspricht. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_5H_2N_4Cl_2O$.

	Procente:	Cl 34.63.
Gef.	»	» 34.55.

Zur weiteren Identificirung wurde die Substanz in das Dimethyloxydichlorpurin (gefunden Schmelzpunkt 184°, corr. 187°) und dieses noch in das entsprechende Dimethyldiäthoxyoxypurin (gefunden Schmelzpunkt 129°) übergeführt.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 löst schon in der Kälte viel Trichlorpurin. Beim Kochen dieser Lösung entwickelt sich Chlor und wenn die Menge des Trichlorpurins nicht zu gering war, fällt auch hier das Oxydichlorpurin krystallinisch aus.

Methylirung des Trichlorpurins.

Die Reaction lässt sich leicht mit Jodmethyl in wässrig alkalischer Lösung ausführen, wenn die Temperatur nicht über 70° gesteigert wird, im andern Falle tritt starke Bräunung ein. Dem entsprechend wurden 5 g reines Trichlorpurin in 22.5 ccm Normal-Kalilauge (1 Mol.) gelöst und nach Zugabe von 3.5 g Jodmethyl (etwas mehr, als 1 Mol.) im geschlossenen Rohr im Wasserbade bei 60—70° während $2\frac{1}{2}$ Stunden fortdauernd mechanisch geschüttelt. Während der Operation schied sich das Methylproduct, welches in Alkali unlöslich ist, krystallinisch ab, und die Lösung war zum Schluss nur schwach bräunlich gefärbt.

Nach Entfernung der Mutterlauge wurde die feste Masse mit stark verdünnter Natronlauge nochmals verrieben, um etwa unverändertes Trichlorpurin, oder andere saure Körper zu entfernen, dann abermals filtrirt und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 4 g. Um das schwach braungelbe Product zu reinigen, wurde dasselbe zuerst ungefähr mit der gleichen Gewichtsmenge kaltem Aceton ausgelaugt, wobei etwa $\frac{1}{4}$ der Menge mit dem grössten Theil der gefärbten Stoffe in Lösung ging. Der Rückstand wurde aus ungefähr der 10-fachen Menge absolutem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_3N_4Cl_3$.

	Procente:	C 30.31,	H 1.26.
Gef.	»	» 30.32,	» 1.42.

Die Substanz, welche aus kleinen Nädelchen bestand und den ganz unregelmässigen Schmelzpunkt 145—165° zeigte, ist ein Gemisch von 7-Methyltrichlorpurin und 9-Methyltrichlorpurin. Eine kleine Menge des letzteren lässt sich isoliren, wenn man das nicht aus Alkohol umkrystallisirte Rohproduct mit ungefähr 10 Theilen kaltem Aceton auslaugt, wobei es als schwer löslicher Rückstand bleibt. Nach dem Umkrystallisiren zeigte eine Probe der Krystalle den Schmp. 174° (corr. 177°) und nach der Umwandlung in das 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin[1]) den Schmp. 274° (corr. 284°).

Der grösste Theil der beiden isomeren Verbindungen bildet aber ein Gemisch, dessen Trennung durch Krystallisation mir nicht gelang. Ihr Nachweis wurde deshalb durch Verwandlung in die entsprechenden Harnsäuren geführt.

---

[1]) Diese Verwandlung, welche von mir noch nicht beschrieben wurde, findet beim Abdampfen der Substanz mit 20-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade ziemlich rasch statt.

Vierstündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 auf 125° genügte, um die Chlorverbindungen völlig in die Harnsäuren überzuführen. Letztere blieben beim Verdampfen der Säure als wenig gefärbte, krystallinische Masse zurück. Zur Trennung derselben wurde das mit kaltem Wasser gewaschene Gemenge mit der 100-fachen Menge Wasser ausgekocht, wobei die ziemlich leicht lösliche 7-Methylharnsäure völlig ausgelaugt wird. Der Rückstand wurde in Alkali gelöst, mit Thierkohle entfärbt, mit Salzsäure wieder ausgefällt und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_4O_3$.

Procente: C 39.55, H 3.29.

Gef. » » 39.08, » 3.60.

Die Substanz, deren Menge 40 pCt. des angewandten Trichlormethylpurins betrug, zeigte die Eigenschaften der 9-Methylharnsäure. Um sie vollends damit zu identificiren, wurde sie noch durch Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid in das 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin übergeführt, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 274° lag.

Die beim Auskochen mit Wasser in Lösung gegangene 7-Methylharnsäure schied sich beim Erkalten krystallisirt ab. Ihre Menge betrug ungefähr 20 pCt. des angewandten Methyltrichlorpurins. Das Präparat gab das hübsch krystallisirende Ammoniumsalz, aber es war trotzdem nicht möglich, die Verbindung durch Umkrystallisiren so rein zu erhalten, dass sie völlig die äusseren Kennzeichen der 7-Methylharnsäure zeigte. Um deshalb den endgiltigen Beweis für ihre Identität mit der letzteren zu erlangen, habe ich das Präparat noch durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° in Sarkosin umgewandelt. Das letztere schmolz nach dem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol von 208° bis 210° und zeigte auch die sonstigen äusseren Merkmale des Sarkosins.

Bei diesen Veruchen bin ich von Hrn. Dr. P. Hunsalz auf's Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

403. Emil Fischer: Synthese des Hypoxanthins, Xanthins, Adenins und Guanins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem die nahen Beziehungen der Xanthinbasen zu der Harnsäure bei ihren Methylderivaten experimentell festgestellt waren [1]), durfte man von neuem hoffen, dass es gelingen werde, die so lange und so oft vergeblich versuchte Verwandlung der Harnsäure in die oben genannten Basen auszuführen. Rascher, als ich erwartet hatte, ist die Lösung des Problems, welche ich schon vor einem halben Jahre ankündigen konnte [2]), ermöglicht worden durch die Auffindung des Trichlorpurins. In demselben ist glücklicher Weise die Haftenergie der drei Chloratome eine ganz andere, als bei den früher von mir studirten Methyltrichlorpurinen. Während die letzteren bei der Einwirkung von Basen mit grosser Leichtigkeit das in der Stellung 8 befindliche Halogen verlieren [3]) und deshalb für die Darstellung von Xanthinstoffen nicht geeignet sind, ist im Trichlorpurin gerade dieses Halogen, soweit es sich um die Wirkung von Basen handelt, besonders fest gebunden. In Folge dessen lassen sich die beiden anderen Chloratome in beliebiger Weise durch Sauerstoff oder Amid ersetzen und durch nachträgliche Reduction dann auch das in Stellung 8 befindliche Halogen mit Wasserstoff vertauschen. So können dann zahlreiche der Xanthinreihe angehörige Stoffe gewonnen werden, von welchen ich selbstverständlich die oben genannten vier natürlichen Basen am genauesten bearbeitet habe.

Für Hypoxanthin und Adenin sind die Synthesen so einfach und ergiebig, dass ich sie selbst für Laboratoriumsversuche allen bekannten Darstellungsmethoden vorziehe.

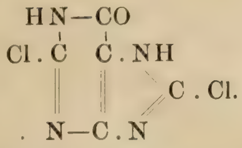
Verwandlung des Trichlorpurins in Hypoxanthin.

Wie in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt ist, bildet das Trichlorpurin zum Unterschied von den beiden isomeren Methylderivaten Alkalisalze, welche gegen überschüssiges Alkali bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Erst beim längeren Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit findet die Abspaltung von Halogen statt, und zwar erfolgt dieselbe entweder ausschliesslich oder doch ganz über-

---

[1]) Diese Berichte **28**, 3135 und 2480; **30**, 549.
[2]) Diese Berichte **30**, 554.
[3]) Diese Berichte **30**, 1846.

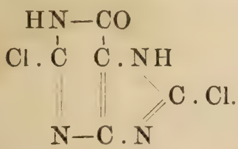
wiegend an der Stelle 6. Das resultirende Product ist also das 6-Oxy-2.8-dichlorpurin:



Dasselbe kann auch Dichlorhypoxanthin genannt werden, denn durch Reduction mit Jodwasserstoff wird es glatt in Hypoxanthin verwandelt.

Da bei dem Vergleich des künstlichen Products mit der natürlichen Base sich nicht unerhebliche Widersprüche zwischen meinen Beobachtungen und den älteren Angaben zeigten, so habe ich als neues diagnostisches Mittel die Verwandlung des Hypoxanthins in das von Krüger [1]) schon dargestellte Dimethylhypoxanthin, dessen physikalische Eigenschaften viel prägnanter sind, benutzt und dadurch die Identität der Producte aus Trichlorpurin, Adenin und Fleischextract sicher nachweisen können.

6-Oxy-2.8-dichlorpurin oder Dichlorhypoxanthin [2]),



10 g trocknes Trichlorpurin werden in 140 ccm Normal-Kalilauge (3 Mol.) gelöst und 3 Stunden auf 100° erwärmt. Es ist dabei vortheilhaft, den Zutritt der Luft zu beschränken. Die Flüssigkeit färbt sich schwach rosa. Wird dieselbe nach beendeter Operation mit Salzsäure übersättigt, so krystallisirt alsbald das neue Product in feinen, röthlich gelb gefärbten Nadeln, welche meist zu sternförmigen Aggregaten vereinigt sind. Dieselben werden nach 12-stündigem Stehen in der Kälte filtrirt. Die Ausbeute betrug 80 pCt. des Trichlorpurins. Für die völlige Reinigung diente das Kaliumsalz. Um dasselbe zu bereiten, löst man in der für 1 Mol. berechneten Menge ½-Normal-Kalilauge unter Erwärmen, filtrirt von einem geringen Rückstand und kühlt auf 0° ab, wobei das Salz in feinen

[1]) Krüger, Zeitschr. f. physiol. Chem. **18**, 436.

[2]) Bezüglich der Nomenclatur für die hier und in den vorhergehenden Abhandlungen (vergl. auch diese Berichte **30**, 1839, 1846) beschriebenen Purinderivate verweise ich auf meinen früheren Vorschlag (diese Berichte **30**, 557). Entsprechend den Beschlüssen des Genfer Congresses sind die Substituenten nach dem Atomgewicht der unmittelbar am Purinkern haftenden Elemente geordnet.

Nadeln ausfällt, sodass die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht. Dasselbe wird scharf abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, dann in warmem Wasser gelöst, die röthliche Flüssigkeit durch Kochen mit wenig Thierkohle entfärbt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Dann krystallisirt das Dichlorhypoxanthin in völlig farblosen, schönen Nadeln. Bei dieser Reinigung bleibt ungefähr die Hälfte des Dichlorhypoxanthins in der Mutterlauge des Kaliumsalzes. Dasselbe lässt sich aber durch Ansäuern grösstentheils daraus zurückgewinnen. Für die Analyse wurde das aus dem Kaliumsalz gewonnene farblose Präparat nochmals in heissem Alkohol gelöst, nach Zusatz von Wasser durch Verdampfen des Alkohols wieder abgeschieden und bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_2Cl_2ON_4$.

	Procente:	C 29.27,	H 0.97,	N 27.31,	Cl 34.63.
Gef.	»	» 29.05,	» 1.14,	» 27.09,	» 34.21.

Im Capillarrohr erhitzt färbt sich die Verbindung über 350° braun. In kochendem Wasser ist sie etwas schwerer löslich, als Hypoxanthin selbst. Sie verlangt davon ungefähr 100 Theile zur Lösung und krystallisirt dann daraus in der Kälte langsam in farblosen, hübschen Nadeln. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt die Carbonate. Sehr viel leichter ist die Verbindung in heissem Alkohol löslich. Das in Wasser leicht lösliche Ammoniaksalz wird beim Einkochen sehr schwer zerlegt.

Das Baryumsalz krystallisirt aus der heissen Lösung in überschüssigem Barytwasser beim Erkalten in schönen, feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als farbloser, amorpher Niederschlag und ist in überschüssigem Ammoniak recht schwer löslich.

Warme Salzsäure löst die Verbindung ziemlich schwer, Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 dagegen ziemlich leicht. Beim Kochen mit letzterer wird sie allmählich oxydirt und die Lösung giebt dann beim Verdampfen auf dem Wasserbade die Murexidfärbung.

Hypoxanthin.

Für die Darstellung der Base kann die rohe Dichlorverbindung benutzt werden. Man übergiesst dieselbe mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gewicht), wobei sie sich zusammenballt, fügt gepulvertes Jodphosphonium hinzu und schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Reduction ungefähr $^3/_4$—1 Stunde in Anspruch nimmt. Eventuell ist es nöthig, die zusammengeballte Masse durch Verreiben zu zerkleinern. Der grössere Theil der Substanz geht dabei in Lösung, während eine dunkle Jodverbindung übrig bleibt. Man erwärmt schliesslich bei Gegenwart von Jodphosphonium, bis auch diese verschwunden und eine farblose Flüssigkeit entstanden ist.

Beim Erkalten krystallisirt das Jodhydrat des Hypoxanthins, welches in kaltem concentrirtem Jodwasserstoff schwer löslich ist. Da aber doch ein Theil desselben in Lösung bleibt, so ist es bequemer, die ganze Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in warmem Wasser zu lösen und mit Ammoniak zu übersättigen. Hierbei fällt das Hypoxanthin schon zum grössten Theil aus. Man verdampft den Ueberschuss des Ammoniaks, lässt erkalten, filtrirt und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle.

Das so gewonnene, ganz farblose, krystallinische Pulver wurde für die Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_4N_4O$.

Procente: C 44.11, H 2.94, N 41.17.

Gef. » » 44.03, » 3.04, » 41.09.

Das synthetische Hypoxanthin scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung als farbloses krystallinisches Pulver ab. Es verlangte zur Lösung 69.5 Theile siedendes Wasser. Für die Ermittelung dieses Werthes war die fein gepulverte Substanz mit einer ungenügenden Menge ausgekochten Wassers in einem Kolben aus Resistenzglas ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Strecker[1]) giebt für die Löslichkeit des natürlichen Hypoxanthins in heissem Wasser 1 : 78 an. Auf die kleine Differenz lege ich keinen Werth, da kleine Verunreinigungen und auch die Ausführung der Operation bei den Löslichkeitsbestimmungen der Purinkörper sehr leicht solche Unterschiede zur Folge haben. Die Löslichkeit in kaltem Wasser wird von Strecker zu 1 : 300 angegeben. In diesem Punkte weichen meine Beobachtungen stark ab. Die Löslichkeit in Wasser von 19° fand ich 1 : 1415 und bei 23° 1 : 1370. In beiden Fällen war die Lösung hergestellt durch 5-stündiges kräftiges Schütteln von fein gepulvertem Hypoxanthin mit einer ungenügenden Menge reinen Wassers. Bei einem aus Adenin dargestellten Präparate, welches aber nicht ganz so rein war wie das synthetische, war bei 19° die Löslichkeit 1 : 1330. Es verdient bemerkt zu werden, dass Scherer[2]), der Entdecker des Hypoxanthins, die Löslichkeit in kaltem Wasser 1 : 1090 gefunden hat. Das würde mit dem von mir beobachteten Werthe leidlich übereinstimmen, aber Scherer hat andererseits die Löslichkeit in warmem Wasser 1 : 180, also viel zu gering gefunden. Ich bin nicht in der Lage, diese Differenzen erklären zu können. Sie verlieren aber auch ihre Bedeutung, da die nachfolgenden Versuche die Identität des künstlichen Hypoxanthins mit dem natürlichen Product ausser Zweifel stellen. Das synthetische Hypoxanthin giebt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat geradeso wie die natürliche Verbindung einen farblosen, amorphen Niederschlag.

[1]) Ann. d. Chem. **108**, 131.

[2]) Ann. d. Chem. **73**, 331.

Seine schwefelsaure Lösung blieb nach Zusatz eines Tropfens Permangat bei Zimmertemperatur länger, als eine halbe Stunde roth gefärbt und wurde erst ganz allmählich farblos. Das stimmt mit der Angabe von Kossel[1]) überein, dass das natürliche Hypoxanthin durch vorsichtige Behandlung mit Permanganat gereinigt werden könne.

Kossel theilt ferner mit, dass das Hypoxanthin ähnlich dem Adenin nach der Reduction mit Zink und Salzsäure auf Zusatz von Natronlauge eine Rothfärbung zeige. Ich werde diese Erscheinung bei der Beschreibung des künstlichen Adenins unten näher schildern. Die Purpurfärbung zeigt sich hier bereits im Anfang der Reduction sehr schön. Bei dem künstlichen Hypoxanthin trat die gleiche Färbung ebenfalls schon in saurer Lösung, aber sehr viel schwächer als beim Adenin auf, und auch nach dem Uebersättigen mit Alkali war die Färbung lange nicht so intensiv wie beim Adenin.

Da mir die vorstehenden Beobachtungen für die sichere Identificirung von künstlichem und natürlichem Hypoxanthin nicht ausreichend erschienen, so wurde noch die Ueberführung in das leichter erkennbare Dimethylhypoxanthin zu Hilfe gezogen. Ich habe aber den Versuch aus Bequemlichkeitsgründen mit dem Dichlorhypoxanthin ausgeführt, weil das Resultat ja die gleiche Beweiskraft hat.

Dimethyldichlorhypoxanthin.

2 g Dichlorhypoxanthin, welches durch das Kaliumsalz gereinigt war, wurden mit 19.8 ccm Normal-Kalilauge und 3 g Jodmethyl in geschlossenem Rohr während zwei Stunden bei 80° fortwährend mechanisch bewegt. Höhere Temperatur ist schädlich. Schon während der Operation schieden sich schöne Nadeln ab, und gegen Ende färbte sich die Lösung durch Jod schwach braun. Sie wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge schwach übersättigt und filtrirt. Die Ausbeute an unlöslichem Product betrug 1.4 g. Dasselbe wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7Cl_2H_6N_4O$.

Procente: C 36.05, H 2.58, Cl 30.47.

Gef. » » 36.04, » 2.63, » 30.72.

Die ganz farblose, aus hübschen Nadeln bestehende Substanz zeigte keinen constanten Schmelzpunkt. Derselbe lag zwischen 240° und 250° und ging nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf 245—255° (corr. 252—263°). Da das Schmelzen ohne Zersetzung stattfindet, so liegt auch hier der Verdacht nahe, dass das Präparat nicht einheitlich, sondern ebenso wie das Methylirungsproduct des Trichlorpurins ein Gemisch von zwei Isomeren ist. Für

---

[1]) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, 426.

den beabsichtigten Zweck ist das aber gleichgültig. Von siedendem Wasser verlangt das Präparat ungefähr 250 Theile zur Lösung. In heissem Alkohol ist es leichter löslich und noch leichter wird es von warmem Chloroform aufgenommen. In verdünnten Alkalien ist es nicht löslicher, als in Wasser.

Reduction des Dimethyldichlorhypoxanthins.

Schüttelt man die fein gepulverte Chlorverbindung mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und überschüssigem gepulvertem Jodphosphonium unter gleichzeitiger Kühlung mit kaltem Wasser, so vollzieht sich die Reduction bei Zimmertemperatur in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Man verdampft dann die Lösung auf dem Wasserbade und später nach Zusatz von Wasser nochmals im Vacuum bei 50^0, um den Jodwasserstoff möglichst zu entfernen. Dabei bleibt das Jodhydrat als hübsch krystallisirte Masse zurück. Ob das Product einheitlich ist, weiss ich ebenso wenig wie bei dem Ausgangsmaterial. Jedenfalls sind darin grosse Mengen des einen von Krüger isolirten Dimethylhypoxanthins enthalten. Zur Isolirung diente die charakteristische Verbindung mit Jodnatrium. Um dieselbe zu gewinnen, wurde die Lösung des Jodhydrats mit reiner Natronlauge neutralisirt und bis zur Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und aus heissem 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das Salz zeigte genau die von Krüger angegebenen Eigenschaften. Die Bestimmung des Krystallwassers und des Natriums ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O . NaJ + 3H_2O$.

Procente: H_2O 14.67.

Gef. » » 15.30.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O . NaJ$.

Procente: Na 7.32.

Gef. » » 7.47.

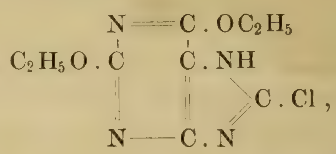
Für das aus der Jodnatriumverbindung in Freiheit gesetzte synthetische Dimethylhypoxanthin fand ich den bis jetzt unbekannten Schmelzpunkt 244 — 246^0 (corr. 251 — 253^0). Es stimmte darin ebenso wie in den übrigen Eigenschaften mit der Base überein, welche ich aus der mir von Hrn. Krüger zur Verfügung gestellten Jodnatriumverbindung bereitet habe. Da das von Krüger bei seinen Arbeiten verwendete Hypoxanthin ausschliesslich aus Adenin gewonnen war, so habe ich endlich auch noch ein natürliches Hypoxanthin, welches von der Firma E. Merk in Darmstadt bezogen und aus Fleischextract dargestellt war, zum Vergleich herangezogen.

Dasselbe gab bei der Methylirung die gleichen Resultate, d. h. die Krüger'sche Jodnatriumverbindung und ferner daraus die bei 244—246° (corr. 251—253°) schmelzende Base.

Ich halte es deshalb für zweifellos, dass das natürliche Hypoxanthin, ferner das aus Adenin entstehende Product und endlich die von mir synthetisch bereitete Verbindung identisch sind.

Synthese des Xanthins.

Während die Wirkung des wässrigen Alkalis auf das Trichlorpurin bei 100° nur bis zum Dichlorhypoxanthin führt und selbst bei 130° nur langsam weiter geht, lassen sich durch Natriumaethylat in alkoholischer Lösung leicht zwei Halogene aus dem Trichlorpurin ablösen. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht hierdurch ein Monoaethoxydichlorpurin, welches durch Reduction mit Jodwasserstoff auch in Hypoxanthin verwandelt wird und deshalb die Aethoxygruppe gleichfalls in der Stellung 6 enthält. Durch Erhitzen mit überschüssigem Natriumaethylat auf 100° geht diese Verbindung dann in das 2.6-Diaethoxy-8-chlorpurin,



über. Letzteres kann auf zwei verschiedenen Wegen in Xanthin verwandelt werden: entweder direct durch Reduction mit Jodwasserstoff, wobei die beiden Aethyl und das Chlor gleichzeitig entfernt werden, oder durch Erwärmen mit starker Salzsäure. Dabei entsteht zuerst Chlorxanthin, welches nachträglich wiederum durch Jodwasserstoff in Xanthin verwandelt wird.

Für die Identificirung des künstlichen Xanthins mit der natürlichen Base schien mir gleichfalls der blosse Vergleich der physikalischen Eigenschaften und der üblichen Reactionen nicht genügend. Ich habe deshalb noch die Verwandlung in das viel leichter erkennbare Caffeïn hinzugefügt und für diesen Zweck das Chlorxanthin benutzt, bei welchem die Methylirung sich glatter vollzieht, als bei dem Xanthin selbst.

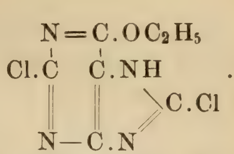
Schon vor 13 Jahren ist von Hrn. A. Gautier[1]) eine Synthese des Xanthins aus Blausäure angegeben worden, welche aber in der Geschichte dieser Base keine grosse Rolle gespielt hat, weil die

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris 42, 142.

Angaben des Autors nicht alle Zweifel an der Identität seines Productes mit der natürlichen Verbindung beseitigen konnten.

In jüngster Zeit hat Hr. Sundwick[1]) andere Versuche zur Umwandlung der Harnsäure in Xanthinstoffe beschrieben; aber der endgültige Beweis, dass er Xanthin wirklich erhalten habe, ist auch ihm noch nicht gelungen Dass meine Versuche nicht im geringsten von der Arbeit des Hrn. Sundwick beeinflusst waren, geht schon aus dem Umstande hervor, dass ich bereits vor einem halben Jahre, also lange vor der Einsendung der Sundwick'schen Abhandlung an die Redaction der Zeitschrift für physiologische Chemie, das Gelingen der Xanthin- und Adenin-Synthese im Anschluss an die ausführlichen Betrachtungen über die Constitution dieser Basen angekündigt habe. Nur die Rücksicht auf die practische Verwerthung der hierbei benutzten Methoden, welche die Firma C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim übernahm, hat die ausführliche Mittheilung der Resultate bis jetzt verzögert.

6-Aethoxy-2.8-dichlorpurin, 

Fügt man zu einer auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung von 1.2 g Natrium in 30 ccm Alkohol eine rasch abgekühlte Lösung von 4 g trocknem Trichlorpurin in 20 ccm Alkohol, welche in der Regel schon wieder Krystalle abgeschieden hat, so entsteht eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit, welche sich spontan auf etwa 30° erwärmt und bald durch Abscheidung von Chlornatrium trübe wird. Man lässt die Mischung 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fügt dann das gleiche Volumen Wasser zu und übersättigt mit Essigsäure. Wird aus der klaren gelben Flüssigkeit der Alkohol im Vacuum abgedampft, so scheidet sich das Aethoxydichlorpurin in langen, sehr biegsamen Nadeln ab, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Etwa unverändertes Trichlorpurin bleibt dabei in Lösung, weil seine Natriumverbindung durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt wird. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 85 pCt. des angewandten Trichlorpurins. Für die Analyse wurde das Product aus heissem Benzol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_6Cl_2N_4O$.

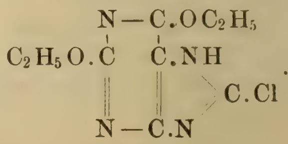
Procente:	C 36.05,	H 2.57, Cl 30.47.
Gef. »	» 35.99,	» 2.58, » 30.29.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **23**, 476.

Das Aethoxydichlorpurin sintert gegen 190° und schmilzt vollständig bei 199—200° (corr. 203—204°) unter Zersetzung. Es löst sich in heissem Alkohol und Aceton sehr leicht, in heissem Wasser dagegen sehr schwer. Aus heissem Benzol krystallisirt es beim Abkühlen in farblosen verfilzten Nadeln.

Durch Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1.96 wird die Verbindung in Hypoxanthin verwandelt. Die Reduction wurde unter Zusatz von Jodphosphonium erst bei Zimmertemperatur, zuletzt auf dem Wasserbade ausgeführt und das Hypoxanthin in der früher beschriebenen Weise isolirt. Die Ausbeute war sehr gut. Das Product wurde noch durch die Bestimmung der Löslichkeit in heissem Wasser identificirt.

2.6-Diaethoxy-8-chlorpurin,



10 g Trichlorpurin werden mit einer concentrirten Lösung von 10 g Natrium in absolutem Alkohol im geschlossenen Gefäss 3 Stunden auf 100° erhitzt, wobei eine reichliche Abscheidung von Chlornatrium eintritt. Man verdampft dann den Alkohol grösstentheils auf dem Wasserbade, verdünnt den Rückstand mit Wasser und übersättigt die gelbe Lösung mit Essigsäure. Dabei scheidet sich eine voluminöse, aus feinen Nadeln bestehende Masse ab, welche nach dem Erkalten filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute betrug ungefähr 80 pCt. vom Trichlorpurin. In der Mutterlauge ist in Folge des Alkoholgehaltes noch eine kleine Menge desselben Körpers enthalten. Das Rohproduct besteht zum allergrössten Theil aus dem 2.6-Diäthoxy-8-chlorpurin, enthält aber noch eine kleine Beimengung, deren Natur nicht festgestellt wurde, welche aber dadurch charakterisirt ist, dass sie bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nicht Xanthin, sondern einen die ammoniakalische Silberlösung reducirenden Körper liefert. Die Reinigung des Diäthoxychlorpurins gelingt leicht durch einmaliges Umkrystallisiren aus etwa 16 Theilen siedendem Aceton. Beim Abkühlen auf 0° fällt die Verbindung zum grössten Theil in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln aus, während der erwähnte Fremdkörper in der Mutterlauge bleibt. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 60 pCt. des Trichlorpurins. Für die Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_4ClO_2$.

Procente:	C	44.53,	H 4.55,	N 23.09,	Cl 14.64.
Gef.	»	» 44.71,	» 4.67,	» 23.33,	» 14.40.

Die Substanz hat ebensowenig wie die Monoäthoxyverbindung einen scharfen Schmelzpunkt. Sie sintert bereits gegen 190° und

schmilzt gegen 205° (corr. 209°), aber unscharf und unter Gasentwickelung. In warmem Alkohol ist sie sehr leicht, in Benzol dagegen schwer löslich. Von kochendem Wasser sind nach einer rohen Bestimmung etwa 1000 Theile erforderlich. In Alkalien, Ammoniak und Barytwasser ist sie leicht löslich.

Ueberführung des 2.6-Diaethoxy-8-chlorpurins in Xanthin.

Die Diäthoxyverbindung löst sich in der 10-fachen Gewichtsmenge farblosem Jodwasserstoff (spec. Gew. 1.96) bei Zimmertemperatur leicht auf und alsbald beginnt die Reduction. Man fügt einen Ueberschuss von fein gepulvertem Jodphosphonium zu und befördert die Wirkung desselben durch dauerndes Schütteln. Nach etwa 3/4 Stunden ist bei kleineren Mengen die Reaction beendet und eine fast farblose Lösung entstanden. Dieselbe enthält wahrscheinlich das zunächst gebildete Diaethoxypurin. Da dasselbe aber durch die starke Säure auch schon in der Kälte langsam gespalten wird, so fällt bei Verarbeitung von grösseren Mengen schon während der Reduction das jodwasserstoffsaure Xanthin theilweise aus. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade vollzieht sich diese Verwandlung vollständig, und es entsteht ein dicker Krystallbrei desselben Salzes. Man verdampft, ohne zu filtriren, auf dem Wasserbade zur Trockne und zerlegt das zurückbleibende Jodhydrat durch Zusatz von Ammoniak. Wenn der Ueberschuss des letzteren verdampft ist, verdünnt man wieder mit Wasser und filtrirt das ausgeschiedene Xanthin. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Reinigung wurde dasselbe in warmem verdünntem Ammoniak gelöst, durch Wegkochen des Ammoniaks wieder abgeschieden und für die Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_4N_4O_2$.

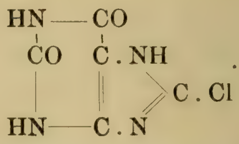
Procente:	C 39.47,	H 2.63, N 36.83.
Gef. »	» 39.43,	» 2.79, » 36.54.

Das synthetische Xanthin ist ein ganz farbloses krystallinisches Pulver, welches alle Reactionen der natürlichen Verbindung zeigte.

In ammoniakalischer Lösung gab es mit Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag, welcher sich beim kurzen Kochen nicht färbte. Mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 auf dem Wasserbade verdampft hinterliess es einen Rückstand, der durch Wasser gelb wurde, sich in Natronlauge mit stark gelbrother Farbe löste, welche beim Erhitzen in violetroth überging. Aus verdünnter heisser Salpetersäure schied sich beim Erkalten ein schön krystallisirtes Nitrat ab, welches dasselbe Aussehen wie Xanthinnitrat besass.

Mit Chlorwasser behandelt gab das künstliche Product sehr schön die Murexidreaction[1]).

Chlorxanthin,



Wird das gepulverte 2.6-Diaethoxy-8-chlorpurin mit der fünffachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es erst völlig in Lösung, und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des sehr schwer löslichen 2.6-Dioxy-8-chlorpurins (Chlorxanthins). Die Zersetzung ist nach einer halben Stunde beendet. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wird das Product filtrirt und zur völligen Reinigung in das Ammoniaksalz verwandelt. Man löst zu dem Zweck in warmem, sehr verdünntem wässrigem Ammoniak. Beim Abkühlen krystallisirt das Salz entweder

---

[1]) Der Nachweis des Xanthins durch Umwandlung in Murexid mit Chlorwasser und Salpetersäure wird in den Lehrbüchern noch immer als Weidel's Reaction bezeichnet, obschon Weidel dieselbe nur für Hypoxanthin angegeben hat (1871, Ann. d. Chem. **158**, 365). Diese Base giebt aber im reinen Zustand nach der Beobachtung von Kossel (1882, Zeitschrift für physiologische Chemie **6**, 426) die Reaction nicht, dagegen ist sie, wie Kossel bei dieser Gelegenheit hinzufügt, für das Xanthin zutreffend. Kossel hat nicht den Anspruch erhoben, dass die Probe neu sei. In der That ist dieselbe schon im Jahre 1849 beim Caffeïn von Rochleder beobachtet, mit dem kleinen Unterschiede, dass er die gänzlich überflüssige Salpetersäure wegliess und die Verwandlung der Base durch Chlor oder Salzsäure und chlorsaures Kalium oder Königswasser bewerkstelligte. Aber auch Rochleder fusste schon auf einer älteren Beobachtung von Stenhouse, welcher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Caffeïn unter gewissen Bedingungen eine zur Murexidfärbung befähigte Substanz erhalten hatte. Nachdem ich dann die Homologie von Xanthin und Caffeïn nachgewiesen hatte (diese Berichte **15**, 453), lag es nahe, die Rochleder'sche Caffeïn-Probe auch auf das Xanthin zu übertragen. Ich habe das gethan, indem ich zeigte, dass das Xanthin durch Chlor in Alloxan verwandelt wird und gleichzeitig mit Kossel die Verwandlung in Murexid als charakteristische Reaction des Xanthins angab. (1882, Ann. Chem. **215**, 310.) Die Probe wird am bequemsten in der von mir angegebenen Weise, Kochen einer kleinen Menge des fein gepulverten Xanthins mit Chlorwasser oder mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat, dann vorsichtiges Verdampfen der Flüssigkeit auf Platinblech und Befeuchten des Rückstandes mit Ammoniaklösung bewerkstelligt. Selbstverständlich lässt sich das Xanthin so nicht von den zahlreichen anderen Purinkörpern unterscheiden, welche die gleiche Reaction zeigen. Ich habe bei meinen Versuchen in der Purinreihe keine Erscheinung so regelmässig verfolgt. als gerade diese Fähigkeit der Murexidbildung, weil sie häufig eine scharfe Unterscheidung zwischen isomeren oder sonst sehr ähnlichen Substanzen gestattet.

in kleinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Formen oder bei langsamem Abkühlen in kleinen, hübsch ausgebildeten, scheinbar rechtwinkligen Tafeln. Es lässt sich aus warmem, sehr verdünntem Ammoniak leicht umkrystallisiren und löst sich auch in reinem heissem Wasser. Säuren fällen daraus das Chlorxanthin als farbloses, körniges, undeutlich krystallinisches Pulver, welches für die Analyse bei 100° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_5H_3ClN_4O_2$.
Procente: C 32.17, H 1.61, Cl 19.03.
Gef. » » 32.21, » 1.82, » 18.43.

Das Chlorxanthin verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. In heissem Wasser, Alkohol und Eisessig ist es sehr schwer löslich. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich langsam als undeutlich krystallinisches Pulver ab, welches unter dem Mikroskop als kugelige oder knollige Aggregate erscheint. In concentrirter Schwefelsäure ist es ziemlich leicht löslich und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Kochende starke Salzsäure löst es recht schwer, und nach dem Erkalten scheiden sich daraus langsam recht hübsche, spiessförmig oder keulenartig aussehende Krystalle ab, welche meist zu Drusen vereinigt sind (wahrscheinlich Hydrochlorat). Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus überschüssiger Kalilauge in äusserst feinen, biegsamen Nadeln, welche meist kugelförmig verwachsen sind. Viel schwerer löslich ist das zuvor erwähnte Ammoniumsalz. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt Silbernitrat einen farblosen, amorphen Niederschlag. Hat man einen Ueberschuss von Silberlösung für die Fällung angewandt, so schwärzt sich derselbe beim Kochen. Von Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird das Chlorxanthin rasch gelöst, und die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen sehr stark die Murexidreaction, enthält mithin zweifellos Alloxan. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium wird das Chlorxanthin in der Wärme zu Xanthin reducirt.

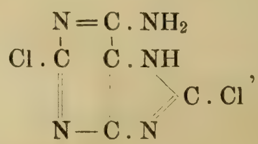
Verwandlung des Chlorxanthins in Chlorcaffeïn.

Dieselbe gelingt verhältnissmässig leicht in alkalischer Lösung mit Jodmethyl. 2 g Chlorxanthin wurden in 32.5 ccm Normal-Kalilauge (3 Mol.) gelöst und nach Zusatz von 5 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr 2 Stunden bei 80° geschüttelt. Während der Operation schied sich das Chlorcaffeïn in Nadeln aus. Die Flüssigkeit reagirte zum Schluss schwach sauer. Nach dem Erkalten wurde das Product filtrirt und mit kalter, ganz verdünnter Natronlauge ausgelaugt, wobei eine kleine Menge eines Productes entfernt wird, welches beim Ansäuern wieder ausfällt, aus heissem Wasser in feinen Nadeln kry-

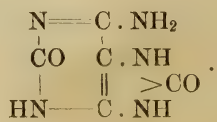
stallisirt und gegen 300° ohne Gasentwickelung schmilzt. Seine Menge reichte nicht für die Analyse aus. Die Ausbeute an so gereinigtem Chlorcaffeïn betrug 1.2 g. Dasselbe besass nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den richtigen Schmelzpunkt. Zur völligen Identificirung wurde es einerseits in Aethoxy- und Hydroxy-Caffeïn, andererseits durch Reduction in Caffeïn übergeführt, welche alle drei den richtigen Schmelzpunkt hatten.

Synthese des Adenins.

Starkes wässriges Ammoniak wirkt unter denselben Bedingungen wie Alkali auf das Trichlorpurin. Auch hier wird das in Stellung 6 befindliche Halogen abgelöst, aber nicht durch Sauerstoff, sondern durch Amid ersetzt. Das Product ist also ein 6-Amino-2.8-dichlorpurin,



welches wegen seiner Beziehungen zum Adenin auch Dichloradenin genannt werden kann. Aus dieser Chlorverbindung lässt sich das Halogen in mannigfacher Art ablösen. Durch Reduction mit Jodwasserstoff entsteht daraus ganz glatt das mit dem natürlichen Adenin identische 6-Aminopurin. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 120° verliert das 6-Amino-2.8-dichlorpurin ebenfalls sein gesammtes Halogen, tauscht dafür aber Hydroxyl ein und es entsteht das 6-Amino-2.8-dioxypurin,



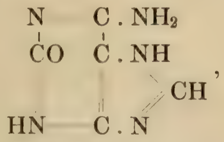
Diese Verbindung ist isomer mit dem früher beschriebenen 2-Amino-6.8-dioxpurin[1]) und ihre Kenntniss ist, wie ich später auseinander setzen werde, für die Beurtheilung der Constitution des Adenins sehr werthvoll gewesen.

Bei blossem Kochen mit Salzsäure verliert das 6-Aminodichlorpurin nur ein Chloratom, und noch leichter erreicht man den gleichen Zweck durch Erhitzen mit Natriumäthylat. In letzterem Falle ent-

---

[1]) Diese Berichte **30**, 570.

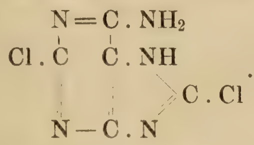
steht das 6-Amino-2-äthoxy-8-chlorpurin, welches durch Jodwasserstoff in 8-Amino-2-oxypurin,



verwandelt wird. Diese Base ist isomer mit dem Guanin.

Endlich habe ich noch die Methylirung des Dichloradenins untersucht und festgestellt, dass dieselbe im Wesentlichen ebenso verläuft wie beim Adenin und als Hauptproduct das 9-Methylderivat liefert.

6-Amino-2.8-dichlorpurin (Dichloradenin),



Das reine getrocknete Trichlorpurin wird mit der 10-fachen Menge wässrigen Ammoniaks, welches bei Zimmertemperatur gesättigt ist, im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 100° erhitzt. Zunächst geht die Verbindung als Ammoniaksalz in Lösung und wird dann fast quantitativ in die Aminoverbindung verwandelt. Lässt man die Lösung erkalten und längere Zeit stehen, so scheidet sich das Ammoniumsalz der letzteren theilweise in schönen, farblosen Prismen ab. Zur Isolirung des Aminodichlorpurins ist es aber zweckmässiger, die ammoniakalische Lösung direct auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen. Dabei wird das Ammoniaksalz zerlegt, und das Aminodichlorpurin fällt schon während der Operation krystallinisch aus. Der trockne Rückstand wird mit warmem Wasser behandelt, um das Chlorammonium zu entfernen und die schwer lösliche Aminoverbindung abfiltrirt. Die Ausbeute beträgt etwa 95 pCt. der Theorie.

Zur völligen Reinigung wird das Product in ungefähr 200 Theilen siedendem Alkohol gelöst und die etwas eingedampfte Flüssigkeit abgekühlt. Dabei scheiden sich mikroskopisch kleine, meist sternförmig vereinigte Nadeln ab, welche für die Analyse bei 130° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_5H_3N_5Cl_2$.

Procente: C 29.41, H 1.47, N 34.31, Cl 34.81.

Gef. » » 29.51, » 1.57, » 34.16, » 34.86.

Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr färbt sie sich über 300° allmählich braun. Von heissem Wasser verlangt sie mehr, als 2000 Theile zur Lösung und krystallisirt daraus beim Erkalten sehr bald in mikroskopisch kleinen, meist sternförmig ver-

einigten Nadeln. Von heissem Alkohol sind ungefähr 200 Theile erforderlich und in heissem Aceton ist sie noch schwerer löslich. Die Basicität ist nur gering. In Folge dessen wird sie von sehr verdünnten Mineralsäuren nur schwierig aufgenommen. In reichlicher Menge aber löst sie sich in heisser 15-procentiger Salzsäure oder 25-procentiger Salpetersäure resp. Schwefelsäure. Hat man nur kurze Zeit gekocht, so scheiden sich beim Erkalten die betreffenden Salze meist in Nadeln ab. Am schönsten ist von ihnen das Nitrat, welches in der Regel aus feinen Nadeln gebildete Sterne oder Büschel zeigt. Beim längeren Kochen mit den verdünnten Säuren tritt dagegen Zersetzung ein, welche später genauer beschrieben wird.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zerstört die Verbindung beim Kochen ziemlich rasch.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in starker Lauge aber schwer löslich. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus warmer Lauge in äusserst feinen, biegsamen, die Natriumverbindung in etwas stärkeren farblosen Nadeln. Das schon erwähnte Ammoniaksalz wird beim Einkochen der wässrigen Lösung zerlegt.

In warmem Barytwasser löst sich die Base ebenfalls leicht. Versetzt man die warme ammoniakalische Lösung mit einer ebenfalls ammoniakalischen Lösung eines Zinksalzes, so fällt bald eine krystallinische Zinkverbindung aus. Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen farblosen, amorphen und in der Hitze beständigen Niederschlag, welcher in überschüssigem Ammoniak schwer löslich ist. Aus der warmen salpetersauren Lösung wird durch Silbernitrat eine körnige, undeutlich krystallinische Masse gefällt. Dieselbe löst sich in heisser stärkerer Salpetersäure wieder auf, aber in Folge einer partiellen Zerstörung der Base erfolgt in dieser Flüssigkeit bald die Abscheidung von Chlorsilber.

Verwandlung des 6-Amino-2.8-dichlorpurins in Adenin.

Trägt man das gepulverte Aminodichlorpurin in die 10-fache Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) ein, so erwärmt sich die Masse gelinde, es geht ein erheblicher Theil der Aminoverbindung in Lösung, und die alsbald eintretende Reaction giebt sich durch starke Bräunung der Flüssigkeit kund. Man fügt deshalb gepulvertes Jodphosphonium in Ueberschuss zu und schüttelt das Gemisch 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur. Dann ist die Reduction zum allergrössten Theil beendet und das jodwasserstoffsaure Adenin zumeist als schwach gefärbte Krystallmasse ausgeschieden. Man erhitzt jetzt zum Kochen, bis eine klare und fast farblose Lösung entsteht; sollte dabei noch Jodabscheidung stattfinden, so fehlt es an Jodphosphonium. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich grosse farblose Prismen ab, welche auf Glaswolle filtrirt und mit wenig starker Jodwasserstoffsäure

gewaschen werden. Dieselben lassen sich im Vacuum über Natronkalk trocknen und sind wahrscheinlich eine Verbindung von 1 Mol. Adenin mit 2 Mol. Jodwasserstoff. Durch Wasser werden sie sofort trübe und geben eine stark saure Lösung. Auch die Ausbeute spricht für diese Formel, denn sie betrug 170 pCt. des angewandten Aminodichlorpurins oder für die Formel $C_5H_5N_5 . 2HJ$ 88 pCt. der Theorie. Beim Verdampfen der jodwasserstoffsauren Mutterlauge erhält man noch eine zweite Krystallisation des Adeninjodhydrats, sodass die Gesammtausbeute fast theoretisch ist.

Aus der warmen, concentrirten, wässrigen Lösung des Salzes wird durch Ammoniak die Base sofort als farblose krystallinische Masse gefällt. Den Rest gewinnt man durch Verdampfen der Mutterlauge und Auslaugen des Rückstandes mit kaltem Wasser. Zur Analyse wurde dieselbe einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_5$.

Procente: C 44.44, H 3.71.

Gef. » » 44.45, » 3.92.

Das Sulfat besass die von Kossel angegebene Zusammensetzung $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4 + 2H_2O$.

0.4184 g lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0.0372 g H_2O.

Analyse: Ber. für $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 8.94.

Gef. » » 8.89.

0.2182 g getrocknetes Salz gaben 0.1376 g $BaSO_4$.

Analyse: Ber. für $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 26.62.

Gef. » » 26.52.

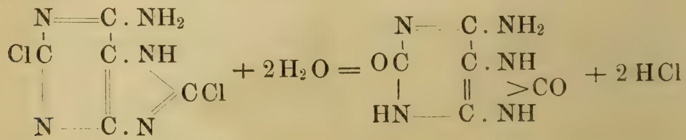
Die bei 18° durch mehrstündiges heftiges Schütteln des fein gepulverten Salzes mit einer ungenügenden Menge Wasser hergestellte Lösung enthielt 1 Theil trocknes Salz in 156 Theilen Wasser, während Kossel die Löslichkeit bei Zimmertemperatur 1 : 153 angiebt. Obschon diese Daten schon für die Identificirung genügen würden, habe ich doch noch das synthetische Adenin mit einer Probe der natürlichen Base, welche ich der Güte des Hrn. Kossel verdanke, verglichen und keinen Unterschied gefunden. Aus der concentrirten wässrigen Lösung schieden sich beide Präparate beim Abkühlen in den schon von Krüger[1]) beobachteten, mikroskopischen, vierseitigen Pyramiden ab, welche wasserfrei waren. (Das synthetische Product verlor bei 130° nur 1.8, das natürliche 1.2 pCt. an Gewicht.) Als ferner die Sulfate in der hundertfachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.07 gelöst und mit überschüssigem, fein gekörntem Zink auf dem Wasserbade erhitzt wurden, trat nach einiger Zeit eine schöne Purpurfärbung auf, welche später

[1]) Krüger, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 164.

wieder verschwand. Die farblose Lösung gab dann nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge langsam die von Kossel[1]) als charakteristisch angeführte Rothfärbung, welche nachher in braunroth überging. Endlich verhielten sich beide Präparate völlig gleich beim Erhitzen. Kossel giebt an, dass das Adenin bei 278° nicht schmelze und sich bei höherer Temperatur sublimiren lasse. Erhitzt man aber rasch im Capillarrohr im Paraffinbade, so tritt zwischen 360° und 365° eine plötzliche Schmelzung und starke Gasentwickelung ein, nachdem vorher eine ganz leichte Bräunung stattgefunden hat.

Verhalten des Aminodichlorpurins gegen Säuren und Alkalien.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 125° verliert das Aminodichlorpurin alles Halogen und verwandelt sich nach der Gleichung

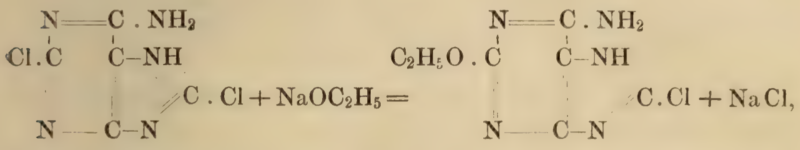


in 6-Amino-2.8-dioxypurin.

Bei gemässigter Einwirkung der Salzsäure wird dagegen nur ein Chloratom gegen Sauerstoff ausgetauscht. Das findet statt beim einstündigen Erhitzen des Aminodichlorpurins mit der zwanzigfachen Menge 36-procentiger Salzsäure auf 100° oder noch besser beim $^3/_4$-stündigen Kochen mit der zwanzigfachen Menge 20-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler. Im letzteren Falle entsteht schon nach etwa einer halben Stunde eine klare Lösung, und beim späteren Verdampfen derselben auf dem Wasserbade bleibt ein krystallinischer Rückstand, aus welchem man die neue Verbindung durch heisse, etwa 2-procentige Salzsäure auslaugen kann. Die Substanz wurde nicht in reinem Zustand isolirt; da sie aber bei der Reduction mit Jodwasserstoff das unten beschriebene 6-Amino-2-oxypurin giebt, so ist sie zweifellos der Hauptmenge nach 6-Amino-2-oxy-8-chlorpurin. Viel schwerer wird das Aminodichlorpurin von wässrigen Alkalien angegriffen. Es löst sich darin, verändert sich aber beim Erwärmen auf dem Wasserbad nur ausserordentlich langsam. Erst beim $1^1/_2$ stündigen Erhitzen mit 33-procentiger Kalilauge auf 130°, wobei das zunächst auskrystallisirte Kaliumsalz völlig wieder in Lösung geht, war eine vollständige Zersetzung eingetreten, und beim Ausfällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure resultirte ein Product, welches mit

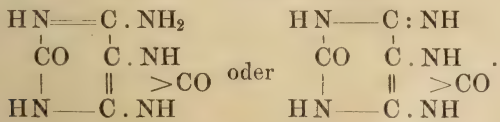
[1]) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **12**, 252.

dem zuvor erwähnten die grösste Aehnlichkeit besass und bei der Reduction mit Jodwasserstoff allem Anschein nach dasselbe Amino-oxypurin lieferte. Ich habe diese beiden Vorgänge nicht genauer studirt, weil sich in der Wechselwirkung zwischen Aminodichlorpurin und Natriumäthylat ein viel besserer Weg für die Loslösung des einen Chloratoms darbot. Die Reaction führt zu dem 6-Amino-2-aethoxy-8-chlorpurin nach der Gleichung,



und diese Verbindung verliert bei der Behandlung mit Jodwasserstoff sowohl das Halogen wie das Aethyl, indem ebenfalls 6-Amino-2-oxypurin entsteht.

6-Amino-2.8-dioxypurin,



Die Verbindung entsteht sowohl aus dem 6-Amino-2.8-dichlorpurin, wie auch aus dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 120—125°. In beiden Fällen ist der Verlauf der Reaction und ebenso die Ausbeute fast gleich. Da das Aminooxychlorpurin viel leichter zugänglich ist, als das Aminodichlorpurin, so wird man dasselbe als Ausgangsmaterial für die praktische Darstellung des Aminodioxypurins vorziehen. Ich will deshalb auch nur für dieses die Operation genauer schildern.

4 g 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin werden mit 45 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr im Oelbad 3 Stunden auf 120° erhitzt (Dieselbe Wirkung erzielt man durch 8-stündiges Erhitzen auf 100°, muss aber dann wegen der geringen Löslichkeit des Aminkörpers die doppelte Menge Salzsäure anwenden.) Die Lösung ist zum Schluss schwach bräunlich gefärbt und scheidet beim Erkalten Krystalle ab. Sie wird direct auf dem Wasserbade etwa auf $^1/_5$ Volumen verdampft. Dabei fällt das Hydrochlorat des Aminodioxypurins in ziemlich derben, etwas grau gefärbten Prismen aus. Man lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit Salzsäure. Die Verarbeitung der Mutterlauge ist wenig lohnend. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 3.6 g. Zur Reinigung wird dasselbe fein gepulvert, mit 1 Liter Wasser zum Sieden erhitzt und dann durch Zusatz von 400 ccm

Ammoniak vom spec. Gewicht 0.93 unter weiterem Erwärmen völlig gelöst. Nachdem die schwachgelbe Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt ist, wird sie zur Entfernung des Ammoniaks eingekocht. Dabei scheidet sich das Aminodioxypurin als farbloses, krystallinisches Pulver ab. Die Ausbeute betrug 2.1 g oder 60 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde das Product bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_5O_2$.

Procente:		C 35.9,	H 3.0,	N 41.9.
Gef. »	I.	» 35.6,	» 3.1,	» 41.6.
	II.	» 35.7,	» 3.14.	

Für Analyse II diente ein Product, welches aus 6-Amino-2.8-dichlorpurin erhalten war.

Das Aminodioxypurin bleibt beim Erhitzen bis 360° fast unverändert und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt es beim Einkochen manchmal in mikroskopisch kleinen, vierseitigen Blättchen aus.

Es löst sich in verdünnten Alkalien ziemlich leicht und wird daraus durch Mineralsäuren gefällt, aber dieses Product enthält, selbst wenn es in der Hitze und mit überschüssiger Säure bereitet ist, in der Regel eine nicht unbeträchtliche Menge von Alkali. Aus diesem Grunde ist es rathsam, bei der Reinigung der Substanz die Anwendung von Alkalien als Lösungsmittel zu vermeiden.

In Wasser fast unlöslich ist das Baryumsalz. Dasselbe entsteht, wenn man die feingepulverte Substanz mit überschüssigem Barytwasser erwärmt, ohne dass dabei eine völlige Lösung eintritt. Es bildet sehr feine, farblose Nadeln. Versetzt man die ammoniakalische Lösung des Aminodioxypurins mit Silbernitrat, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird.

Beim längeren Kochen mit starkem Alkali wird das Aminodioxypurin unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt.

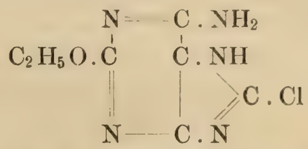
In starker Salzsäure löst sich die Verbindung zumal in der Wärme ziemlich leicht, und aus der concentrirten Lösung scheidet sich das oben schon erwähnte Hydrochlorat beim Erkalten ab. Von reinem Wasser wird das Salz zerlegt, in Folge dessen bewirkt Wasser auch in der salzsauren Lösung eine partielle Fällung. Nichtsdestoweniger wird das Aminodioxypurin von heisser, stark verdünnter Salzsäure in erheblicher Menge aufgenommen, lässt sich daraus aber durch Neutralisation mit Ammoniak ziemlich vollständig fällen.

Recht schwer löslich ist das Sulfat. Infolgedessen wird die Verbindung auch von heisser verdünnter Schwefelsäure ziemlich schwer aufgenommen, und beim Erkalten fällt das Salz in farblosen, undeutlichen Krystallen aus.

Von starker Salpetersäure wird die Verbindung in der Wärme rasch zerstört.

Das vorliegende Aminodioxypurin unterscheidet sich von dem früher beschriebenen, isomeren 2-Amino-6.8-dioxypurin[1]) einerseits durch die viel grössere Löslichkeit in warmem Ammoniak, wovon es unter gleichen Bedingungen kaum $^1/_5$ der für jenes nöthigen Menge verlangt, andererseits durch das Verhalten gegen Chlor und Wasser. Sie wird nämlich unter den bei der isomeren Verbindung genauer beschriebenen Bedingungen von Salzsäure und Natriumchlorat sehr rasch gelöst und zersetzt, liefert dabei aber keine nachweisbare Menge von Guanidin.

6-Amino-2-aethoxy-8-chlorpurin,



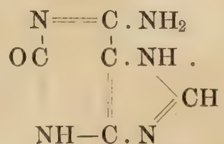
1 Theil 6-Amino-2.8-dichlorpurin wird mit 20 Theilen absolutem Alkohol, in welchem 1 Theil Natrium aufgelöst ist, erwärmt und die rasch entstehende, klare Lösung im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 130° erhitzt, wobei eine reichliche Abscheidung von Chlornatrium erfolgt. Man verdampft den Alkohol, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Essigsäure. Dabei fällt die Aethoxyverbindung als flockige, schwach gelb gefärbte Masse aus, welche filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. des angewandten Materials. Zur Reinigung wurde das Product in der 75-fachen Gewichtsmenge heissen Alkohols gelöst. Beim Erkalten schieden sich kleine farblose Nadeln ab, welche meist zu kugel- oder fächerförmigen Aggregaten vereinigt waren und welche für die Analyse bei 120° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_5ClO$.

Procente: C 39.34, H 3.75, N 32.78, Cl 16.62.
Gef. » » 39.60, » 3.88, » 32.86, » 16.35.

Das Aminoäthoxychlorpurin hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr färbt es sich über 250° und sintert zwischen 265° und 270° (corr. 275—280°).

6-Amino-2-oxypurin,



Die Base entsteht sehr leicht aus der vorhergehenden Verbindung durch Behandlung mit Jodwasserstoff, wobei zu gleicher Zeit das Aethyl abgespalten und das Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird.

[1]) Diese Berichte 30, 570.

Zur Ausführung der Reaction wird die Aethoxyverbindung mit der 10-fachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure (vom spec. Gewicht 1.96) übergossen, ein Ueberschuss von gepulvertem Jodphosphonium zugefügt und in gelinder Wärme (30—40°) fleissig geschüttelt. Die Reaction geht rasch von statten, und die Aethoxyverbindung wird dabei völlig gelöst. Zum Schluss erwärmt man zum Sieden, um die Aethylverbindung völlig zu zerlegen und verdampft dann die Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt, ohne Filtration der Krystalle auf dem Wasserbade zur Trockne. Löst man den schwach gefärbten Rückstand in wenig heissem Wasser, so scheidet sich beim Abkühlen das Jodhydrat des Aminooxypurins in schönen, farblosen Prismen ab. Aus der heissen, wässrigen Lösung dieser Krystalle fällt Ammoniak die Base sofort als amorphe, farblose Masse. Zur völligen Reinigung diente das schön krystallisirende und schwer lösliche Sulfat. Um dasselbe zu erhalten, löst man die mit Wasser sorgfältig gewaschene Base ungefähr in der 70-fachen Menge kochender 10-procentiger Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in hübschen, glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen. Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt, trotz der complicirten Reinigung, ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Die aus dem reinen Sulfat durch Auflösen in warmer verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak als farbloser, nicht deutlich krystallisirender Niederschlag erhaltene Base wurde für die Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_5O$.

Procente:	C 39.73,	H 3.31,	N 46.35.
Gef. »	» 39.53,	» 3.47,	» 46.10.

Beim Erhitzen verkohlt die Base, ohne zu schmelzen. In heissem Wasser ist sie ausserordentlich schwer und in Alkohol fast unlöslich. Von heissem, verdünntem, wässrigem Ammoniak wird sie in viel grösserer Menge gelöst. Silbernitrat erzeugt in dieser Lösung einen farblosen, amorphen Niederschlag, welcher auch beim Kochen unverändert bleibt, falls kein Ueberschuss von Silbernitrat zugegen ist. Im entgegengesetzten Falle färbt sich der Niederschlag beim Kochen erst gelb und dann allmählich dunkel, aber viel langsamer und auch lange nicht so stark, als bei dem isomeren 6-Amino-8-oxypurin. Von den Salzen der Base ist am schönsten das zuvor schon erwähnte Sulfat. Nach der Analyse enthält dasselbe 1 Mol. Krystallwasser, einerlei ob es im Exsiccator oder bei 120° getrocknet ist.

Analyse: Ber. für $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4 + H_2O$.

Procente:	H_2SO_4 23.45,	C 28.71,	H 3.35.
Gef. »	» 23.60, 23.75,	» 28.72, 28.65,	» 3.61, 3.47.

Das Krystallwasser ist aber so fest gebunden, dass mir seine directe Bestimmung nicht gelang. Von reinem, heissem Wasser wird

das Sulfat grösstentheils unter Abscheidung der Base zerlegt. In heisser, rauchender Salzsäure löst sich das 6-Amino-2-oxypurin ziemlich leicht. Schwerer wird es von verdünnter Salzsäure aufgenommen, und beim Erkalten krystallisiren dann kleine Nadeln oder Prismen, welche häufig sternförmig vereinigt sind. Warme Salpetersäure löst um so schwieriger, je verdünnter sie ist. In der Säure vom spec. Gewicht 1.2 ist z. B. die Base schon recht schwer löslich, und beim Erkalten fällt daraus alsbald ein feines mikrokrystallinisches Pulver. Die geringe Löslichkeit der Salze erschwert das Studium der Verwandlungen. Darum ist es mir bisher nicht gelungen, die zu erwartende Bildung von Xanthin aus dem 6-Amino-2-oxypurin durch salpetrige Säure festzustellen.

Von dem isomeren 6-Amino-8-oxypurin unterscheidet sich die vorliegende Base durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser, die ebenfalls geringere Löslichkeit ihrer Salze, sowie die grössere Beständigkeit der Silberverbindung.

Mit dem Guanin zeigt das 6-Amino-2-oxypurin so grosse Aehnlichkeit, dass es bei oberflächlicher Betrachtung leicht damit verwechselt wird. Zur Unterscheidung kann einerseits das Sulfat dienen, welches nur 1 Mol. Krystallwasser enthält und auch dieses bei 120° nicht verliert. Noch entscheidender ist die Zersetzung durch Chlorwasser, welche zugleich in unzweideutiger Weise die Structurverschiedenheit beider Basen beweist. Das 6-Amino-2-oxypurin liefert nämlich hierbei keine nachweisbare Menge von Guanidin, wie folgender Versuch zeigt. 0.5 g der fein gepulverten Base wurden mit 10 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.10 übergossen und in die Mischung im Laufe von $1^1/_2$ Stunden 0.25 g Natriumchlorat bei Zimmertemperatur eingetragen. Durch starkes Schütteln gelang es so, die Base ganz in Lösung zu bringen. Die noch freies Chlor enthaltende Flüssigkeit blieb noch einige Stunden stehen und wurde dann im Vacuum verdampft. Der Rückstand, in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge genau neutralisirt, gab mit $^1/_{10}$-Normallösung von Natriumpikrat zunächst keinen Niederschlag und erst nach kurzer Zeit gelbe Krystalle, welche aber nur Ammoniumpikrat waren. Guanidin war also nicht aufzufinden.

Da das 6-Amino-2-oxypurin nach seiner Constitution auch als ein Oxydationsproduct des Adenins aufzufassen ist, so halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dass man dasselbe als Product des thierischen Organismus finden wird. Ja es scheint mir sogar möglich, dass es schon hier und da isolirt, aber für Guanin angesehen worden ist. Ich muss es deshalb für nothwendig erklären, in Zukunft das Guanin bei physiologisch-chemischen Arbeiten durch die Analyse des Sulfats, insbesondere durch die Bestimmung seines Krystallwassergehaltes nachzuweisen.

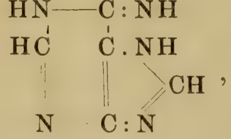
Structur des Adenins.

Nachdem ich für das Adenin schon längere Zeit wegen der bequemeren Darstellung der experimentellen Resultate die Formel des 6-Aminopurins gebraucht habe, scheint es mir jetzt an der Zeit zu sein, die thatsächlichen Gründe zusammen zu stellen, welche die Annahme derselben rechtfertigen. In erster Linie steht hier das Verhältniss des Adenins zu dem 6-Aminodioxypurin. Beide enthalten die Aminogruppen in derselben Stellung, denn sie sind durch das Dichloradenin mit einander verknüpft. Für das erwähnte Aminodioxypurin lässt sich nun die Stellung der Aminogruppe in folgender Art feststellen. Die Verbindung entsteht auch aus dem 8-Oxy-2.6-dichlorpurin, mithin ist die Stellung 8 für die Aminogruppe ausgeschlossen. Das vorliegende Aminodioxypurin ist aber ferner total verschieden von der isomeren Verbindung, welche einerseits aus dem Bromguanin, andererseits aus der Aminopseudoharnsäure gewonnen wurde und welche unzweifelhaft die Aminogruppe in der Stellung 2 enthält [1]). Endlich liefert das 6-Aminodioxypurin bei der Oxydation mit Chlor kein Guanidin.

Ein weiterer Grund für die Formel des Adenins ergiebt sich aus der gleich zu beschreibenden Synthese des Guanins. Letzteres entsteht, wenn man Dichlorhypoxanthin erst durch Ammoniak in Aminooxychlorpurin verwandelt und dann reducirt. Da im Hypoxanthin bezw. Dichlorhypoxanthin der Sauerstoff dieselbe Stellung hat, wie das Amid im Adenin, so folgt aus dem Obigen ohne weiteres, dass Adenin und Guanin das Amid in verschiedener Stellung enthalten müssen.

Wenn ich noch hinzufüge, dass auch alle sonstigen Beobachtungen in der Purinreihe mit diesem Schluss übereinstimmen, so wird man die von mir angenommene Formel des Adenins, soweit die Stellung des Amids in Betracht kommt, als genügend begründet ansehen dürfen.

Schwieriger ist die Frage zu entscheiden, ob die bisher benutzte Formel des Adenins die Structur des Purinkerns richtig darstellt. Die Gründe, warum ich die Aminoformel der tautomeren Iminoform,

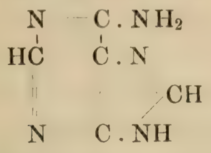


vorziehe, habe ich früher angegeben [2]).

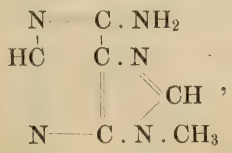
---

[1]) Diese Berichte 30, 750. [2]) Diese Berichte 30, 556.

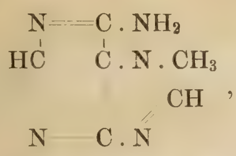
Grössere Berechtigung hat aber die zweite tautomere Form:



Der Verlauf der Methylirung sowohl bei der Base selbst wie bei ihrem Chlorderivat würde sogar mehr für diese sprechen, denn als Hauptproduct entsteht dabei das 9-Methyladenin,



während die gleichzeitige Bildung des isomeren 7-Methylderivats bisher nicht sicher festgestellt ist. Hieraus aber den Schluss ziehen zu wollen, dass die letztere Formel des Adenins allein berechtigt sei, scheint mir nicht zulässig zu sein, da bekanntlich der Verlauf der Methylirung für die Entscheidung solcher Fragen zu unsicher ist. Auch will ich hier erwähnen, dass es mir auf anderem Wege gelungen ist, das 7-Methyladenin,



darzustellen. Die Wahl zwischen den beiden Adeninformeln bleibt also geradeso wie beim Trichlorpurin und analogen Körpern offen. Aus Bequemlichkeit werde ich aber auch hier nur die zuerst gebrauchte Formel weiter benutzen.

Methylirung des Dichloradenins.

Löst man das Dichloradenin in der für 1 Mol. berechneten Menge Normal-Kalilauge, fügt 1 Mol. Jodmethyl hinzu und erhitzt unter fortwährender Bewegung der Flüssigkeit 2 Stunden auf 70°, so scheidet sich das Methylderivat schon in der Wärme in feinen Nadeln ab, welche schliesslich die bräunlich gefärbte Flüssigkeit breiartig erfüllen. Nach dem Erkalten fügt man Natronlauge bis zur alkalischen Reaction hinzu und filtrirt nach einigem Stehen die farblose Masse. Die Ausbeute betrug 90 pCt. des angewandten Dichloradenins. Für die Analyse wurde das Product aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet. Es hat die Zusammensetzung eines Monomethyldichloradenins.

Analyse: Ber. für $C_6H_5Cl_2N_5$.

Procente: C 33.03, H 2.29, Cl 32.56, N 32.11.

Gef. » » 33.21, » 2.50, » 32.61, » 32.06.

Die Substanz könnte nach den äusseren Eigenschaften als ein einheitliches Product angesehen werden, und es ist mir auch nicht gelungen, sie durch Krystallisation in zwei Isomere zu trennen. Trotzdem halte ich es für zweifellos, dass sie ein Gemisch ist; denn bei der Reduction mit Jodwasserstoff entstehen daraus verschiedene Körper, und zudem besitzen die auf anderem Wege in reinem Zustande gewonnenen Methyldichloradenine etwas andere Eigenschaften. Das analysirte Product schmolz nicht ganz constant unter Zersetzung gegen 246° (corr. 253°). Es löste sich in ungefähr 50 Theilen heissem Alkohol. In heissem Wasser ist es schwerer löslich und fällt daraus beim Erkalten in langen, schmalen, schief abgeschnittenen Blättchen, welche makroskopisch wie Nadeln aussehen. Auch in Salzsäure ist es viel leichter löslich, als das Dichloradenin. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Hydrochlorat in breiten Blättchen ab. Das Aurochlorat fällt aus der heissen, salzsauren Lösung beim Erkalten in feinen, gelben, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. In Alkalien ist die Substanz zum Unterschied vom Dichloradenin unlöslich, woraus mir zu folgen scheint, dass sie keine Imidgruppe mehr enthält.

9-Methyladenin.

Trägt man die vorhergehende Substanz fein gepulvert in die fünffache Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 ein, fügt überschüssiges, gepulvertes Jodphosphonium hinzu und schüttelt andauernd, so vollendet sich die Reduction ohne Zufuhr von Wärme in ungefähr $^3/_4$ Stunden, und die farblose Flüssigkeit hinterlässt dann beim Verdampfen auf dem Wasserbade ein schön krystallisirtes Jodhydrat. Dasselbe wird in wenig heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und das überschüssige Ammoniak verjagt. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisirte Methyladenin abfiltrirt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Es wird so in grossen, schön ausgebildeten, schief abgeschnittenen Prismen gewonnen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_5$.

Procente: C 48.32, H 4.69, N 46.98.

Gef. » » 48.14, » 4.82, » 46.86.

Die Base ist identisch mit einer Verbindung, welche Krüger durch directe Methylirung des Adenins dargestellt hat [1]), wie ich durch den directen Vergleich mit einem Präparate, welches er mir gütigst

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 434.

zur Verfügung stellte, feststellen konnte. Den Angaben von Krüger habe ich Folgendes hinzuzufügen:

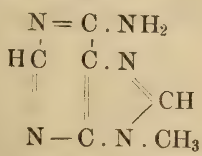
Die Base löst sich in nahezu 14 Theilen heissem Wasser, in kaltem ist sie ziemlich schwer löslich. Viel schwerer löst sie sich in Alkohol. Aus warmem Wasser krystallisirt sie in ziemlich grossen, schief abgeschnittenen, prismatischen Formen, oder beim raschen Abkühlen in feinen Nadeln. In Alkalien und Ammoniak ist sie nicht löslicher, als in Wasser. Sie schmilzt bei 308—310° (corr.) ohne Zersetzung. Krüger hat die Verbindung mit Säuren gespalten und festgestellt, dass das Methyl in Form von Methylamin abgelöst wird. Ich habe diesen Versuch noch vervollständigt, indem ich das bei der Reaction entstehende Glycocoll isolirte. Die Analyse des Glycocollkupfers gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$.

Procente: H_2O 7.86, Cu 27.51.

Gef. » » 7.72, » 27.55.

Man darf daraus den Schluss ziehen, dass die Verbindung das 9-Methyladenin mit der Structur



ist. In Uebereinstimmung damit steht die Synthese derselben Base aus dem 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin, welche ich später beschreiben werde. Die Ausbeute an diesem Methyladenin, welche bei der Reduction des rohen Methyldichloradenins erhalten wird, betrug nur 50 pCt. der Theorie. Bei der Fällung des 9-Methyladenins aus der jodwasserstoffsauren Lösung durch Ammoniak bleibt in der Flüssigkeit eine andere Base, welche vielleicht das isomere 7-Methyladenin ist, welche aber bisher nicht rein erhalten habe.

Nach diesen Resultaten halte ich es für wahrscheinlich, dass auch bei der Methylirung des Xanthins, Theophyllins u. s. w. neben den bisher beobachteten 7-Methylproducten, Theobromin und Caffeïn, die isomeren 9-Methylderivate entstehen. Ich werde auf diesen Punkt später zurückkommen.

Synthese des Guanins.

Von den verschiedenen Wegen, welche zur Ausführung dieser Synthese eingeschlagen wurden, hat bisher nur folgender zum Ziele geführt. Das 6-Oxy-2.8-dichlorpurin (Dichlorhypoxanthin) wird zuerst durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in das Chlorguanin verwandelt, und letzteres mit Jodwasserstoff reducirt. So einfach die Methode im Princip ist, so gestaltet sie sich in der praktischen Aus-

führung doch etwas complicirter, weil die Wirkung des Ammoniaks auf das Oxydichlorpurin kein einheitlicher Vorgang ist, sondern neben Chlorguanin noch andere, vielleicht isomere Producte von ähnlichen Eigenschaften liefert.

Für die Ausführung der Synthese wird 1 Theil fein gepulvertes 6-Oxy-2.8-dichlorpurin mit 10 Theilen einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im verschlossenen Gefäss sorgfältig umgeschüttelt, wobei aber keine vollständige Lösung eintritt, und dann 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist wieder eine weisse, voluminöse Masse abgeschieden. Der Röhreninhalt wird jetzt auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Das unlösliche Product löst sich leicht in Alkali und Ammoniak und auch in heissen, verdünnten Mineralsäuren. Da aus diesen Lösungen immer nur amorphe Massen ausfielen, welche offenbare Gemenge waren, so habe ich schliesslich auf die Reinigung des darin enthaltenen Chlorguanins verzichtet und das Rohproduct direct in Guanin übergeführt.

Zu dem Zwecke wurde dasselbe, fein gepulvert, mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 übergossen und unter allmählichem Zusatz von Jodphosphonium ungefähr ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Abscheidung von Jod mehr bemerkbar war. Da hierbei noch ein erheblicher Theil ungelöst blieb, so wurde zum Schluss über freiem Feuer gekocht, bis mit steigendem Siedepunkte der Flüssigkeit das feste Product mit Ausnahme von einigen schmutzigen Flocken in Lösung gegangen war. Beim Erkalten schied sich ein krystallinisches Jodhydrat ab, welches nach sorgfältiger Abkühlung auf Glaswolle abgesaugt und mit wenig starkem Jodwasserstoff gewaschen wurde. In der Mutterlauge blieb nur wenig gelöst. Aus der wässrigen Lösung des Jodhydrats fiel durch Ammoniak die Base als farbloser, dichter Niederschlag.

Die Ausbeute an rohem Guanin betrug 50 pCt. des angewandten Oxydichlorpurins oder ungefähr 70 pCt. der Theorie. Aber die Base ist trotz des schönen Aussehens des Jodhydrats keineswegs rein. Sie enthält einen stickstoffreicheren Körper, welcher gegen Oxydationsmittel empfindlicher ist, und dessen völlige Entfernung gleichfalls Schwierigkeiten macht.

Zur Reinigung wurde sie zunächst in der 7-fachen Menge 14-procentiger Salzsäure heiss gelöst und das beim Erkalten abgeschiedene Salz noch 3-mal aus der gleichen Menge Salzsäure umkrystallisirt, wobei ungefähr ⅖ des Rohproducts in den Mutterlaugen blieb. Das so gewonnene Hydrochlorat zeigte ganz den äusseren Habitus und auch die Löslichkeit des salzsauren Guanins. Die daraus gewonnene Base wurde dann in das noch charakteristischere Sulfat verwandelt,

welches ebenfalls die Merkmale und auch die Zusammensetzung des Guaninsulfats hatte.

1. 0.4934 g verloren bei 120° 0.0387 g H_2O.

2. 0.5275 g verloren 0.0425 g H_2O.

Analyse: Ber. für $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 8.25.

Gef. » » 7.84, 8.06.

Der Krystallwassergehalt ist besonders zu beachten, weil darin ein charakteristischer Unterschied des Guanins von den bisher bekannten beiden Isomeren liegt.

0.2403 g trockne Substanz gaben 0.1384 g $BaSO_4$.

Analyse: Ber. für $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 24.50.

Gef. » » 24.22.

Die Analyse der aus dem Sulfat dargestellten und bei 120° getrockneten Base ergab:

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_5O$.

Procente: C 39.73, H 3.31, N 46.35.

Gef. » » 39.35, » 3.59, » 46.97.

Der etwas zu hoch gefundene Stickstoff deutet noch immer auf eine kleine Verunreinigung des Präparates hin. Zur weiteren Identificirung des künstlichen Guanins diente seine Verwandlung in Xanthin und in Guanidin. Erstere wurde mit salpetriger Säure auf die von mir früher beschriebene Weise[1]) ausgeführt.

Die Analyse des so erhaltenen Productes ergab:

Analyse: Ber. für $C_5H_4N_4O_2$.

Procente: C 39.47, H 2.63.

Gef. » » 39.31, » 2.72,

und das Präparat zeigte auch alle Merkmale des natürlichen Xanthins.

Für die Umwandlung in Guanidin wurde im Wesentlichen das Verfahren von Strecker benutzt, aber die Oxydation mit Salzsäure und Natriumchlorat in viel kürzerer Zeit durchgeführt. Zur Isolirung des Guanidins diente, wie in früheren Fällen, das von Emich empfohlene Pikrat. Dasselbe zeigte die charakteristische Krystallform und auch den Stickstoffgehalt dieses Salzes.

Analyse: Ber. für $CH_5N_3 . C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 29.20.

Gef. » » 29.07.

Seine Menge betrug 37 pCt. der Theorie.

Nach diesen Resultaten kann die Identität des künstlichen Guanins mit der natürlichen Base nicht mehr bezweifelt werden.

---

[1]) Ann. d. Chem. **215**, 309.

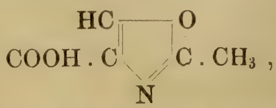
Die vorstehenden Versuche, welche ich bald durch Mittheilungen über andere Verwandlungen des Trichlorpurins ergänzen werde, haben einen grösseren Aufwand von Mühe erfordert, als man nach der Beschreibung denken mag, und ich wäre nicht im Stande gewesen, sie in der verhältnissmässig kurzen Zeit von 7 Monaten zu Ende zu führen, wenn mir nicht die aussergewöhnliche Geschicklichkeit und Thatkraft meines Assistenten, Hrn. Dr. Paul Hunsalz, zu Hülfe gekommen wäre. Es ist mir deshalb eine angenehme Pflicht, ihm dafür öffentlich meinen herzlichen Dank zu sagen.

---

404. M. Oesterreich: Ueber Reductions- und Oxydations-Versuche am α-μ-Dimethyloxazol, sowie über dessen Condensation mit Acetaldehyd.

(Eingegangen am 1. October.)

Vorliegende Arbeit geht vom α-μ-Dimethyloxazol von Schuftan[1]) aus. Zunächst gelang es mir, eine reichlichere und vor Allem bequemere Darstellungsweise zu finden, welche diesen Körper in grösserer Menge darzustellen erlaubt. Dieser Körper liefert bei der Oxydation eine Monocarbonsäure von der Formel:



deren Carboxylgruppe ich die Stellung α zuschreibe, weil analog den Condensationen nach Ladenburg nur die in α-Stellung substituirten Kerne in Reaction treten.

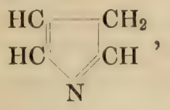
Da im Verlaufe der Untersuchung sich eine bemerkenswerthe Beständigkeit des Oxazolringes gegenüber den Thiazolringen wahrnehmen liess, versuchte ich, ob eine Hydrirung des Ringes möglich sei; bekanntlich wird der Thiazolring bei dieser Gelegenheit gespalten. Ich erhielt so das Oxazolidin, die Bildung eines Oxazolins wurde durch die Darstellung der Harnstoff- und Benzoyl-Derivate ausgeschlossen, welche mindestens ein Atom Wasserstoff am Stickstoff erfordern.

Zum Schluss wurde versucht, die α-ständige Methylgruppe des α-μ-Dimethyloxazols mit Aldehyd zu condensiren, um so zu einem Oxyisopropyloxazol resp. zu einem Allylmethyloxazol zu gelangen. Dem entgegen isolirte ich in sehr geringer Ausbeute, bei ungemein schwieriger Reaction, eine Base C_4H_5N, deren Formel durch Analyse

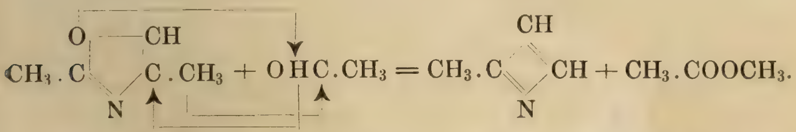
---

[1]) Diese Berichte 28, 3070.

der Salze sowie Molekulargewichtsbestimmung gesichert scheint, und welche mit Pyrrol nicht identisch ist. Der pyridinartige Geruch liess die Entstehung von Isopyrrol,



vermuthen, welches bei der hohen Reactionstemperatur durch eine complicirte Zersetzung entstanden sein könnte. Durch Oxydation lieferte diese Base eine stickstoffhaltige Säure, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt werden konnte. Neben der eben gegebenen Erklärung scheint mir noch eine andere möglich zu sein, welche zwar auf den ersten Blick sehr sonderbar zu sein scheint, jedoch immerhin den Vorzug hat, den Körper zum Ausgangsmaterial in nahe Beziehung zu bringen und die Bildung der sauren Substanz durch Oxydation zu erklären. Beachtet man nämlich, dass bei der Condensation Essigester nachgewiesen wurde, so liesse sich die Reaction nach folgender Gleichung erklären:



Da aber immerhin der Essigester durch Zersetzung des Aldehyds entstanden sein kann, so gebe ich auch diese Erklärung mit der grössten Reserve und behalte mir weitere Versuche über die Natur dieser räthselhaften Base vor.

Da das Verfahren von Schuftan zur Herstellung von α-μ-Dimethyloxazol zur Darstellung grösserer Mengen nicht geeignet ist, liess ich Acetamid und Chloraceton 10 Stunden lang im Paraffinbad bei 120—125° unter Rückfluss auf einander einwirken und isolirte aus dem schwarzen, theerartigen Condensationsproduct das Dimethyloxazol nach früher[1]) angegebener Reinigungsmethode. Ausbeute 70 bis 75 g vom Siedepunkt 108° aus 1 kg Chloraceton.

α-μ-Dimethyloxazolidin.

Entgegen den Thiazolen hoffte ich bei diesem Oxazol den Ring ohne Spaltung durch directe Wasserstoffzufuhr zu reduciren.

Behufs Ausführung des Processes folgte ich im Wesentlichen der Ladenburg'schen Methode mit der Modification, dass ich die conc. Lösung der Base in absolutem Alkohol auf die in einem Reductionskolben befindliche, etwa 4-fache, theoretische Menge Natrium laufen liess und

[1]) Diese Berichte 28, 3070.

die ganze Operation auf dem Wasserbade ausführte. Um die Wasserstoffentwickelung möglichst rasch vor sich gehen zu lassen, wurde einerseits nur Metall mit rein glänzender Oberfläche verwendet, andererseits fortwährend portionsweise erwärmter abs. Alkohol nachgegossen, sodass nach etwa 10 Minuten jede Gasentwickelung aufgehört hatte. Nun wurde der erkaltete Kolbeninhalt mit der etwa halben Menge Wasser verdünnt, zur Zerstörung des bereits krystallinisch erstarrenden Natriumäthylats, und dann der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig abdestillirt. Das Destillat stellte eine klare, farblose Flüssigkeit von alkalischer Reaction dar, deren Geruch stark an den des Ausgangsmaterials erinnerte, wenn auch nebenher das Vorhandensein eines fremdartigen Geruches nicht zu verkennen war. Behufs Abscheidung der Base wurde zunächst das alkoholische Destillat mit Salzsäure angesäuert, wobei eine röthliche Färbung eintrat, und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt. Aus der rückständigen salzsauren Lösung wurde nun die Base durch überschüssiges festes Kalihydrat als öliger Ring abgeschieden. Die so aus dem Destillat isolirte Base von nicht constantem Siedepunkt wurde durch die Darstellung des Platindoppelsalzes als unverändertes Ausgangsmaterial festgestellt. Dagegen ergab der alkoholische Rückstand beim Destilliren auf dem Sandbade eine starke ammoniakalische, pfefferähnlich riechende Flüssigkeit, welche beim Sättigen mit Kali ein Oel abschied, das über Kali getrocknet und fractionirt wurde. Es siedet constant bei 159° und erwies sich als eine ausserordentlich starke, in Alkohol und Aether lösliche Base, die im Geruch sehr an Piperidin erinnerte. In verdünnter Salzsäure löst sich dieselbe unter starker Erwärmung auf. Bei der näheren Untersuchung erwies sich die Base als eine secundäre, wodurch die Formel eines Oxazolidins festgestellt erscheint. Die Verbrennung und Stickstoffbestimmung ergaben:

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}NO$.

Procente:	C 59.40,	H 10.89,	N 13.86.
Gef.	»	» 59.25,	» 10.98,	» 14.00.

Platindoppelsalz. Fügt man zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure einen Ueberschuss von Platinchlorid und dampft auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, so scheiden sich beim Erkalten schöne gelbrothe Nadeln ab, die sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure als das reine Platindoppelsalz der Base erwiesen. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Aether-Alkohol etwas löslich. Beim Erhitzen verkohlt es bei 180°. Die Verbrennung und Platinbestimmung ergaben:

Analyse: Ber. für $(C_5H_{11}NO . HCl)_2 . PtCl_4$.

Procente:	C 19.62,	H 3.92,	Pt 31.81.
Gef.	»	» 19.60,	» 3.66,	» 31.86.

Pikrat. Auf Zusatz einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure zur reinen Base, scheidet sich das Pikrat der letzteren sofort als gelber krystallinischer Niederschlag ab, der nach reichlichem Auswaschen mit Aether und einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schöne citronengelbe Nadeln darstellt, die bei 103—104° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}NO . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: N 17.00.

Gef. » » 17.11.

Dagegen lässt sich das Golddoppelsalz nicht in krystallinischer Form erhalten.

α-μ-Dimethyloxazolidyl-phenyl-thioharnstoff.

Fügt man zur reinen Base die berechnete Menge Phenylsenföl, so erwärmt sich das Gemisch sofort ziemlich stark und geht in einen dickflüssigen zähen Brei über. Erhitzt man nun nach Beendigung der Reaction noch kurze Zeit über der Flamme und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu einem rein weissen Krystallkuchen, der im Wasser fast unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol etwas leichter löslich ist. Aus letztgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt, scheidet sich der Körper in schönen rhombischen Täfelchen ab, die bei 145° ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse und Schwefelbestimmung ergaben:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2OS$.

Procente: C 61.02, H 6.78, S 13.73.

Gef. » » 60.91, » 7.02, » 13.38.

α-μ-Dimethyloxazolidyl-phenyl-harnstoff.

Erhitzt man das Gemenge von Dimethyloxazolidin und Phenylisocyanat einige Zeit über der Flamme und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu fast rein weissen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Aus letztgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt, scheiden sich prachtvolle Nadeln ab, die sich durch starke Lichtbrechung auszeichnen und bei 225° ohne Zersetzung schmelzen. Die Stickstoffbestimmung lieferte:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$.

Procente: N 12.73.

Gef. » » 12.64.

Benzoyl-α-μ-Dimethyloxazolidin.

Behufs Darstellung der Benzoylverbindung der Base erhitzt man die Componenten 3—4 Stunden auf 140° am Rückflusskühler. Eingedampft und auf die Thonplatte gebracht, scheidet sich ein schön

weisser Niederschlag ab, der, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen liefert, die glatt bei 105° schmelzen. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_2$.

Procente: C 70.24, H 7.31.

Gef. » » 69.95, » 7.19.

μ-Methyloxazol-α-carbonsäure.

Behufs Oxydation des α-μ-Dimethyloxazols liess ich in etwa 1 L 4-procentige Kaliumpermanganatlösung, die ständig im schwachen Sieden erhalten wurde, nach und nach so lange reine Base einfliessen, bis die blaurothe Färbung vollständig verschwunden war; dann wurde die gesammte Flüssigkeit vom abgeschiedenen Braunstein filtrirt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Nachdem dieses mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt worden war, wurde es auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Behufs Entfernung des grössten Theiles des gebildeten Kaliumsulfats wurde nun der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgelaugt, der jetzt das Kaliumsalz der neu entstandenen Säure enthielt. Auf Zusatz einer mässig concentrirten Silbernitratlösung entstand in der alkoholischen Lösung sofort ein amorpher weisser Niederschlag, das Silbersalz der Säure. Letzteres wurde nur wenig mit Wasser ausgewaschen, da sich das Salz immerhin als nicht zu schwer löslich erwies. Der Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der stark eingedampften Lösung schieden sich nach wenigen Stunden prachtvolle, fast 2 cm lange, farblose Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren sich als die reine Säure erwiesen und bei 287—288° ohne Zersetzung schmolzen. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und ihre Lösungen zeigen eine ziemlich stark saure Reaction. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_5H_5NO_3$.

Procente: N 11.02.

Gef. » » 11.29.

Weitere Analysen mussten wegen Mangels an Material unterbleiben.

Methylpyriculin.

Condensation von α-μ-Dimethyloxazol mit Acetaldehyd.

Der Versuch, das Dimethyloxazol mit Aldehyd zu einem Oxyisopropyloxazol resp. zu einem Allylmethyloxazol zu condensiren, ergab ein unerwartetes Resultat. Zur Ausführung der Condensation war es nöthig, in einer Pfungst'schen Autoclave 30 g Base mit 18 g Acetaldehyd 10 Stunden auf 140—145° zu erhitzen. Beim Oeffnen ist deutlicher Geruch von Essigester zu bemerken. Aus dem

dickflüssigen, theerähnlichen Reactionsproduct wurde durch alkalisches Destilliren ein Destillat erhalten, welches beim Sättigen mit Kali in sehr geringer Menge ein bei 156—157° constant siedendes Oel ergab, das täuschend nach Pyridinbase riecht, in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und sich in Salzsäure unter starker Erwärmung auflöst. Zwei Analysen führten zur Formel C_4H_5N.

Analyse Gef. Procente I: C 71.69, H 7.90, N 21.33.
II: » 71.46, » 7.87, » 21.38.

Behufs Aufstellung der Molekulargrösse führte ich die Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer aus, bei welcher Hr. Prof. Dr. Kleiner die Liebenswürdigkeit hatte, mich zu unterstützen. Das Resultat ergab die einfache Formel C_4H_5N.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt ich wie in oben angegebener Weise auch hier auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes der fraglichen Säure, das Silbersalz als einen grauweissen, schleimigen Niederschlag. Derselbe wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom abgeschiedenen Schwefelsilber, das eine gelbliche Färbung zeigte, auf dem Wasserbade eingedampft. Nach einigen Tagen schieden sich kleine, gelblich gefärbte Nadeln aus, die auch nach dem Umkrystallisiren eine gelbe Färbung behielten. Wenn auch das Quantum der erhaltenen Säure, die bei etwa 200° verkohlt, ohne zu schmelzen, nicht für eine Analyse ausreichte, so ist es mir doch gelungen, den Stickstoffgehalt der Substanz nach Will und Varrentrapp qualitativ sicher nachzuweisen, indem ich in der Vorlage einen deutlichen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid erhalten konnte.

Platindoppelsalz. Das Platindoppelsalz der Base fällt als gelber flockiger Niederschlag aus, wenn man zur verdünnten salzsauren Lösung derselben einen Ueberschuss von Platinchlorid zusetzt. Aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt, erhält man ein krystallinisches Pulver, welches das reine Salz repräsentirt. Es möge indessen bemerkt werden, dass zum Auswaschen des Salzes, behufs Entfernung des überschüssigen Platinchlorids, besser Wasser statt Aether-Alkohol verwendet wird, weil der Körper in letzterem ziemlich leicht löslich ist. Beim Erhitzen beginnt das Salz bei etwa 185° unter Zersetzung zu dunkeln, ohne zu schmelzen. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $(C_4H_5N . HCl)_2 . PtCl_4$:
Procente: C 17.66, H 2.21.
Gef. » » 17.31, » 2.38.

Golddoppelsalz. Das Golddoppelsalz der Base fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes zunächst ölig aus, erstarrt aber nach einigem Stehen zu prachtvollen, langen, goldgelben

Nadeln. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Salz schmilzt glatt bei 91—92°. Bei längerem Stehen tritt durch Goldabscheidung theilweise Zersetzung ein, daher war eine genaue Analyse nicht ausführbar; eine ausgeführte lässt auf Wassergehalt schliessen.

Pikrat. Behandelt man die reine Base mit einer conc. wässrigen Lösung von Pikrinsäure, so entsteht sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Letzterer ist in Wasser leicht, in Aether fast ganz unlöslich, daher leicht von überschüssiger Pikrinsäure zu befreien. Der Körper wurde nun aus erwärmtem Alkohol, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne, goldgelbe, rhombische Nadeln ab, welche bei 125° unter Zersetzung schmelzen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_4O_7$:

Procente: N 16.28.

Gef. » » 16.75.

Schliesslich seien noch einige Reactionen der Base erwähnt, die nicht weiter durch Analyse der entstehenden Verbindungen verfolgt wurden.

Quecksilberverbindungen der Base. a) Versetzt man die Base direct mit einer conc. Sublimatlösung, so entsteht sofort ein dicker, weisser, flockiger Niederschlag.

b) Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung und dampft auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, so scheiden sich nach dem Erkalten farblose Blättchen aus, die, da sie in Aether sehr schwer löslich sind, durch Auswaschen mit letzterem leicht von überschüssigem Sublimat zu befreien sind.

Phosphormolybdat. Fügt man zur wässrigen Lösung der Base Phosphormolybdänsäure, so scheidet sich sofort ein rein weisser Niederschlag ab, während die darüber stehende Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit eine blaue Färbung annimmt. Der Niederschlag ist in Wasser und Aether fast unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich.

Tannat. Die wässrige Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Tannin sofort einen dicken, flockigen, weissen Niederschlag ab, der sich ebenso wie die darüber befindliche Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit braun färbt.

An dieser Stelle sei es mir vergönnt Hrn. Dr. A. Schuftan für seine freundlichen Bemühungen und Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.

405. D. Vorländer: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a./S.]

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Der Benzaldehyd ist in jüngster Zeit öfters zur Charakterisirung von Ketonen verwandt worden unter der Voraussetzung, dass nur das mit CO benachbarte Methylen mit dem Aldehyd zu reagiren vermag. Diese Regel darf als wohl begründet angesehen werden.

Um die Benzaldehydreaction zu einem brauchbaren Hülfsmittel der Constitutionsbestimmung zu gestalten, ist es jedoch nothwendig, weitere Erfahrungen zu sammeln. In der vorliegenden Abhandlung habe ich einige Beobachtungen zusammengestellt, welche auf das verschiedene Verhalten einander nahestehender Ketone und auf scheinbare Abweichungen von der Regel hinweisen.

Vergleich aliphatischer und hydrocyklischer Ketone.

Dass Diäthylketon und Ketopentamethylen

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & . CO . & CH_2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} CH_2 & - & CH_2 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & . CO . & CH_2 \end{array}$$

mit 2 Mol. Benzaldehyd keine analogen Verbindungen liefern, haben Vorländer und Hobohm[1]) nachgewiesen. Aus dem aliphatischen Keton entsteht, in Gegenwart von Alkohol und Natronlauge, ein gesättigtes Hydropyronderivat, aus dem hydrocyklischen Keton eine ungesättigte Dibenzalverbindung.

Ein ähnliches Resultat hat auch der Vergleich von Di-*n*-propylketon und Suberon

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & & CH_2 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & . CO . & CH_2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} CH_2 & - & CH_2 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & & CH_2 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & . CO . & CH_2 \end{array}$$

ergeben. Fünf-, sechs- und siebengliedrige, ringförmige, symmetrisch dialkylirte Acetone unterscheiden sich von den nicht ringförmigen, wie Acetondicarbonsäureester[2]), Diäthylketon, Dipropylketon, und die Benzaldehydreaction wird vielleicht zur Beantwortung[3]) der Frage beitragen können, ob der Rest $CH_2 . CO . CH_2$ in einem Keton als ringbildender Bestandtheil enthalten ist oder nicht.

---

[1]) Diese Berichte **29**, 1352 und 1836.

[2]) Petrenko-Kritschenko, Stanischewsky, Arzibascheff, diese Berichte **29**, 994, 2051.

[3]) Vorher muss die Abwesenheit von $CH_3 . CO$ durch besondere Versuche anderer Art erwiesen werden.

Dipropylketon und Benzaldehyd.

Eine Lösung von 40 g Dipropylketon und 37 g Benzaldehyd in 300 ccm Alkohol, 200 ccm Wasser und 40 ccm 10-procentiger Natronlauge blieb etwa 30 Tage im verschlossenen Gefäss stehen. Durch öfteres Schütteln wurde für innige Berührung des sich ausscheidenden Oeles mit der alkoholischen Lösung gesorgt. Das in Aether aufgenommene und getrocknete Oel lieferte bei der Destillation unter 40 mm Druck die folgenden Fractionen:

I. 100—147°: 14.8 g. Ein Tropfen des Oels, mit einem Tropfen Ketopentamethylen, Alkohol und Natronlauge in Berührung gebracht, erstarrt zu einem Krystallbrei von Dibenzalketopentamethylen; beim Stehen an der Luft scheiden sich allmählich Krystalle von Benzoësäure aus; die Fraction besteht demnach hauptsächlich aus Benzaldehyd.

II. 150—170°: 4 g; enthält wenig Benzaldehyd.

III. 170—190°: 13.7 g. Aus dieser Fraction wurde ein bei 176—178° siedendes, mit Alkohol, Aether u. A. mischbares Oel von der Zusammensetzung des Benzaldipropylketons,

$$\begin{array}{ccccc} & & C_2H_5 & & C_2H_5 \\ & & \cdot & & \cdot \\ C_6H_5\,.\,CH & : & C & .\,CO\,. & CH_2 \end{array},$$

gewonnen.

Analyse: Ber. Procente:	C 83.16,	H 8.91.	
Gef. »	» 83.32, 82.90,	» 9.58, 9.47.	

Das Keton vereinigt sich mit Malonsäureester zu einem Hydroresorcylsäureester (s. unten), woraus die Constitution desselben folgt.

IV. 200—235°: 8 g. Bei 200° wird das Destillat zähflüssig und oberhalb 220° bei einer äusseren Temperatur des Luftbades von etwa 270° geht der gesammte im Fractionskolben gebliebene Rückstand als dickes, beim Erkalten kaum noch flüssiges Oel unzersetzt über, welches bisher keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Analyse: Ber. Procente:	C 81.81,	H 7.79.
Gef. »	» 81.98, 81.55,	» 7.85, 7.86.

Molekulargewicht in Naphtalinlösung gef. 292,
ber. 308.

Die Zahlen weisen auf ein Hydropyronderivat hin,

$$\begin{array}{ccccc} & C_2H_5 & & C_2H_5 & \\ & \cdot & & \cdot & \\ & CH & .\,CO\,. & CH & \\ & \cdot & & \cdot & \\ C_6H_5\,. & CH & -\,O\,- & CH & .\,C_6H_5 \end{array},$$

entstanden in ähnlicher Weise aus Dipropylketon, wie das Dimethyldiphenylhydropyron[1]) aus Diäthylketon. Brom, in Chloroform gelöst, wirkt substituirend ein.

---

[1]) Als Molekulargewicht desselben fand ich 273, ber. 280 für $C_{19}H_{20}O_2$.

In einer alkalischen Mischung von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Dipropylketon bleibt etwa die Hälfte des Aldehyds unverändert und lässt sich bei der Destillation im Vacuum aus den zuerst übergehenden Theilen abscheiden. Die übrigen Destillate verhalten sich ähnlich wie die oben beschriebenen.

Verwendet man an Stelle von Natronlauge eine absolut-alkoholische Lösung von Natriumäthylat als Condensationsmittel, so findet man ausser Benzaldehyd noch Benzoësäureester.

Suberon und Benzaldehyd.

Das dem Dipropylketon in der Zusammensetzung so nahestehende Suberon reagirt leicht mit 2 Mol. Benzaldehyd.

Das Dibenzalsuberon,

$$\begin{array}{c} CH_2 \text{——} CH_2 \\ CH_2 \quad\quad CH_2 \\ C_6H_5 \,.\, CH : C \,.\, CO \,.\, C : CH \,.\, C_6H_5 \end{array} ,$$

ist bereits von Wallach[1]) dargestellt worden, welcher Aldehyd und Keton mit Hülfe von Natriumäthylat vereinigte. Da das Condensationsmittel mitunter auf den Verlauf der Reaction von Einfluss ist, und da die Entstehung eines Pyronderivates aus Suberon wohl möglich war, so musste der Versuch unter den bisher eingehaltenen Bedingungen mit Alkalilauge wiederholt werden. Es ergab sich, dass Dibenzalsuberon auch in verdünnter wässrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kali- oder Natron-Lauge entsteht.

Schmp. 107°. Krystallisirt leicht aus wasserhaltigem Methylalkohol; löslich in Chloroform, Alkohol und Aether. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist orangeroth gefärbt.

Analyse: Ber. Procente: C 87.50, H 6.94.
Gef. » » 87.48, » 7.44.

Tetrabromid. In einer Lösung von Chloroform nimmt das Dibenzalsuberon 2 Mol. Brom auf (ohne Bromwasserstoffentwickelung), und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt das anfangs ölige, beim Verreiben mit Alkohol bald erstarrende Additionsproduct zurück.

Schmp., nach vorhergehender Zersetzung, gegen 185° unter Gasentwickelung; fällt aus einer heissen Lösung in Eisessig auf Zusatz von etwas Wasser farblos krystallinisch aus; löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: Br 52.62.
Gef. » » 52.42.

Hiermit sind die beiden Doppelbindungen im Dibenzalsuberon festgestellt.

---

[1]) Diese Berichte 29, 1600.

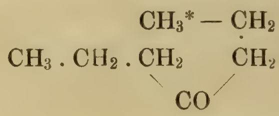
Für die Existenz eines siebengliedrigen Ringes im Suberon ist das Verhalten gegen Benzaldehyd im Verein mit der Thatsache entscheidend, dass durch Oxydation Normalpimelinsäure[1]) entsteht.

Vergleich von Dipropylketon und Diäthylketon.

Die Reaction zwischen Benzaldehyd und Dipropylketon verläuft sehr träge und bleibt unvollständig, denn nach den eben angeführten Versuchen liess sich bei Verwendung von 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Keton etwa ein Dritttheil des Aldehyds und in Gegenwart eines zweiten Moleküls Benzaldehyd die Hälfte desselben unverändert abdestilliren.[2])

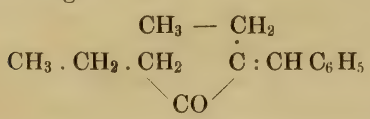
Dagegen ist unter denselben Umständen bei der Einwirkung von 1 oder 2 Mol. Benzaldehyd auf Diäthylketon nach etwa 3-wöchigem Stehen die Gesammtmenge des Aldehyds verschwunden, und man erhält bei 2 Mol. Benzaldehyd, neben Benzaldiäthylketon[3]), 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Hydropyronderivat ($C_{19}H_{20}O_2$).

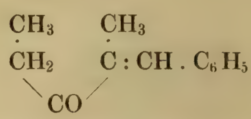
Diesen Unterschied im Verhalten der beiden Ketone kann man veranschaulichen, wenn man dem Dipropylketon eine ringähnliche Formel zuertheilt:



Das mit dem Stern bezeichnete Methyl könnte die Addition von Benzaldehyd an das nahestehende Methylen erschweren; als ringförmiges Analogon des Dipropylketons würde ein α-Aethylketopentamethylen anzusehen sein.

Nicht nur die Ketone selbst, sondern auch ihre Monobenzalverbindungen:





zeigen den erwähnten Unterschied in der Reactionsfähigkeit des mit CO benachbarten Methylens: Benzaldipropylketon vereinigt sich mit Benzaldehyd weniger leicht, als Benzaldiäthylketon.

Diese Differenz hoffte ich auch bei der Condensation mit einem Säureester wiederzufinden und liess deshalb auf die beiden unge-

[1]) J. Wislicenus und Mager, Ann. d. Chem. **275**, 359; Markownikoff, diese Berichte **27**, Ref. 48.

[2]) Man muss annehmen, dass diese Mengen wegen der unvermeidlichen Verluste noch zu gering angegeben sind.

[3]) Ann. d. Chem. **294**, 296.

sättigten Ketone Malonsäuremethylester unter gleichen Bedingungen einwirken; ein wesentlicher Unterschied war jedoch nicht nachzuweisen.

Die Lösung von 0.30 g (0.36) Natrium, 1.70 g (2.10) Malonsäureester und 2.60 g Benzaldipropylketon (2.70 Benzaldiäthylketon) in 20 — 22 ccm wasserfreiem Methylalkohol wurde 7 Stunden im Wasserbade gekocht und nach dem Erkalten in 150 ccm Wasser gegossen. Den unveränderten Ester und das Keton entfernte ich durch fünfmaliges Ausschütteln mit Aether, verjagte den im Wasser gelösten Theil des Aethers durch Einblasen von Luft und fällte den Hydroresorcylsäureester mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Aus Benzaldiäthylketon erhielt ich 2.10 g, aus Benzaldipropylketon 1.95 g Hydroresorcylsäureester.

Der Methylester der Phenyldiäthylhydroresorcylsäure,

$$C_6H_5 \,.\, CH{<}{\overset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\cdot}{CH}} \,.\, CO \atop \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{\cdot}{CH}} \,.\, CO}{>}CH \,.\, C_2H_5,$$

krystallisirt aus wasserhaltigem Methylalkohol in Prismen.

Schmp. 139°; einbasische Säure; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bräunliche Färbung.

Analysen:	Ber. Procente:	C 71.53,	H 7.29.
	Gef. »	» 71.08, 71.29,	» 7.92, 7.95.

Aequiv. durch Titr. gef. 294,
ber. 302.

Der Methylester der Phenyldimethylhydroresorcylsäure ist bereits früher beschrieben[1]) worden.

Nachträglich erwähne ich, dass es gelungen ist, auch die zweibasische Hydroresorcylsäure selbst rein darzustellen. Man lässt die Lösung des Esters in überschüssiger alkoholisch-wässriger Kalilauge etwa 10 Tage stehen, verdunstet den Alkohol und fällt die Säure aus der mit Wasser verdünnten eiskalten Lauge mit verdünnter Schwefelsäure aus. Die zuerst entstehende bräunliche Fällung wird entfernt, und beim Reiben mit dem Glasstabe erhält man kleine, vollständig farblose Krystalle.

Ber. Procente:	C 69.23,	H 6.15.
Gef. »	» 69.21,	» 6.23.

Aequiv. durch Titr. gef. 133,
ber. 130.

Die frisch bereitete, im Exsiccator getrocknete Säure schmilzt bei etwa 124° unter Kohlensäureentwickelung, erstarrt dann und verwandelt sich in Phenyldimethylhydroresorcin; sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton, wenig in Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel braun und auf Zusatz von Wasser blauviolet gefärbt. Die reinsten Präparate erleiden nach monatelangem Aufbewahren dem Aussehen nach keine Veränderung und verlieren keine Kohlen-

---

[1]) Ann. d. Chem. 294, 297 u. 311.

säure (Aequiv. gef. 132), der Zersetzungspunkt aber steigt allmählich auf 135—140°. Aus allen Präparaten geht durch Kohlensäureabspaltung ein und dasselbe Hydroresorcin hervor.

Das Phenyldimethylhydroresorcin, $C_{14}H_{16}O_2$, zeigt die violette Eisenchloridreaction nicht mehr, nur eine schwach bräunliche. Es erweicht beim raschen Erhitzen bei etwa 170° und schmilzt ohne vorhergehende Rothfärbung bei 190—192° zu einer gelben Flüssigkeit. Die Verbindung ist beim Aufbewahren unter Alkohol im verschlossenen Gefäss einige Zeit haltbar, sonst zerfliesst sie allmählich.

Analysen:	Ber. Procente:	C 77.76,	H 7.41.
	Gef. »	» 77.67, 77.57,	» 7.87, 7.82.

Aequiv. durch Titr. gef. 211,
ber. 216.

Pinakolin und Pinakon.

Leicht und quantitativ vereinigt sich Pinakolin mit Benzaldehyd zu dem schön krystallisirenden Benzalpinakolin,

$$C_6H_5 . CH : CH . CO . C(CH_3)_3,$$

von welchem unten in einer besonderen Abhandlung ausführlicher die Rede ist. Das Pinakolin lässt sich mit Hülfe dieser Verbindung genau definiren.

Das Benzalpinakolin und sein Dibromid haben denselben Schmelzpunkt wie Benzalaceton und Benzalacetondibromid. Das Pinakolin reagirt jedoch nicht mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd wie Aceton, und die beiden Benzalverbindungen unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten gegen Malonsäureester.

Pinakon und Benzaldehyd treten in Gegenwart von Alkohol und 10-procentiger Natronlauge nicht mit einander in Verbindung. Der Aldehyd wurde nach mehrwöchigem Stehen in Benzalketopentamethylen übergeführt und in dieser Form wiedergewonnen; das Pinakon kam als Hydrat zur Wägung. Benzalpinakolin war nicht vorhanden: die Natronlauge veranlasst bei Zimmertemperatur keine Umlagerung von Pinakon in Pinakolin.

5 g Pinakon bleiben ferner unverändert:

bei 4-stündigem Kochen mit 70 g krystallisirter Soda und 25 ccm Wasser am Rückflusskühler;

bei 12-stündigem Erhitzen mit 10 ccm Wasser im Rohr auf 120—130°.

Dagegen findet die Umlagerung in Pinakolin statt:

bei 12-stündigem Erhitzen mit 10 ccm Wasser und 0.5 g Oxalsäure;

bei 3—4-stündigem Kochen mit etwa 50-procentigen Lösungen von Weinsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure.

Ueber complexe Benzaldehydverbindungen.

Hochmolekulare Benzaldehydverbindungen, die in keiner einfachen Beziehung zum Keton stehen, werden für die Constitutionsbestimmung nicht brauchbar sein. Ueber ihren Bau und die Ursache ihrer Entstehung lässt sich in den meisten Fällen wenig sagen, es sei denn, dass die Verhältnisse so durchsichtig erscheinen, wie beim Benzaldiacetophenon und Dibenzaltriacetophenon [1]).

Von den hochmolekularen Substanzen, die mir begegnet sind, führe ich hier einige an.

Aus Benzaldehyd und Methyl-*n*-propylketon bildet sich, neben öligen Benzalverbindungen, ein bei 197° schmelzender, aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirender Körper, welcher weder die Zusammensetzung einer einfachen Dibenzalverbindung, noch eines Hydropyronderivates hat.

Gef. Procente: C 83.4, 83.8, H 8.5, 8.6 [2]).

Die bei 233° schmelzende Benzaldehydverbindung [3]) eines unbekannten Körpers im Acetonöl [4]) (Sdp. 65—80°) ist von Hrn. Hobohm analysirt worden; sie enthält weder Stickstoff noch Schwefel.

Gef. Procente: C 85.3, 85.8, 85.2, 85.5, 85.6.
H 6.8, 6.5, 6.7, 6.9, 6.8.

Zu amorphen, complexen Verbindungen führt die Reaction zwischen Benzaldehyd und Phoron oder Mesityloxyd in Gegenwart von Natronlauge.

Das Phoron, welches sich bekanntlich mit dem Aldehyd beim Einleiten von Chlorwasserstoff nicht vereinigt [5]), verhält sich wie eine Verbindung mit $CO.CH_2$ [6]), und zwar nimmt 1 Mol. Phoron in wässrig-alkoholischer Lösung 2 Mol. Benzaldehyd auf.

Das Mesityloxyd sollte der Regel zu Folge nur mit 1 Mol. Aldehyd reagiren. Lässt man aber 1 Mol. Mesityloxyd und 2 Mol. Aldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge stehen, so verschwindet der Aldehyd, indem eine harzige Masse sich abscheidet. Diese erstarrt allmählich unter Wasser, lässt sich verreiben und durch Auflösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Petroläther einiger-

---

[1]) v. Kostanecki und Rossbach, diese Berichte **29**, 1488.

[2]) Berechnet für $(3\,C_5H_{10}O + 2\,C_7H_6O - 3\,H_2O)\,C_{29}H_{36}O_2$:
C 83.7, H 8.7.
» » $(4\,C_5H_{10}O + 3\,C_7H_6O - 4\,H_2O)\,C_{41}H_{50}O_3$:
C 83.4, H 8.5.

[3]) Diese Berichte **29**, 1841.

[4]) Es entstammte der trocknen Destillation von amerikanischem, holzessigsaurem Kalk.

[5]) Claisen und Claparède, diese Berichte **14**, 349.

[6]) Diese Beobachtung ist, wie Hr. Prof. Bredt mir mittheilt, bereits von Gillet gemacht worden. Bull. Acad. royale de Belgique, [3] **27**, 121.

maassen reinigen. Das Gewicht des gelblichen amorphen Körpers ist ungefähr gleich der Summe der angewandten Mengen Keton und Aldehyd. Er schmilzt zwischen 100° und 110°. Die Molekulargewichtsbestimmungen in Naphtalinlösung ergaben 694 und 629, die Analysen von 2 durch fractionirtes Fällen gewonnenen Proben Folgendes:

I.	C	82.0,	81.9,	82.6.	II. 82.2,	81.8,	82.0.
	H	7.0,	7.0,	6.9.	6.7,	6.9,	6.9.

Auf eine weitere Untersuchung dieser Substanz und des ähnlichen Körpers aus Phoron wurde verzichtet, da die Bromirung, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. A. ebenfalls zu amorphen Producten führen. Der im Phoron und Mesityloxyd enthaltene Rest $(CH_3)_2C:CH.CO$ nimmt wahrscheinlich unter dem Einfluss der Natronlauge Wasser auf, verwandelt sich, wenn auch nur vorübergehend, in $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO$ und ermöglicht hierdurch die Verbindung mit Benzaldehyd. Nachweisbar ist die Existenz eines solchen Additionsproductes mit Wasser nicht, denn Phoron bleibt beim Stehen mit wässrig-alkoholischer Natronlauge fast unverändert und wird beim Erwärmen der alkalischen Lösung im Wasserbad zersetzt.

---

406. D. Vorländer und F. Kalkow: Ueber Benzalpinakolin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im vergangenen Jahr hat Delacre [1]) die Ansicht geäussert, dass die bisher allgemein angenommene Constitution des Pinakolins als Methyl-tertiärbutyl-keton nicht die richtige sei; er glaubt vielmehr, Gründe zu Gunsten der von Friedel und Silva aufgestellten, aber in Vergessenheit gerathenen Formel

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2:C - C:(CH_3)_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O\end{array}$$

anführen zu können. Ueberraschend ist es, dass nach Delacre das von Butlerow aus Trimethylessigsäurechlorid und Zinkmethyl [2])

---

[1]) Compt. rend. **122**, 1202; **123**, 245.

[2]) Zinkalkylsynthesen sind zur Constitutionsbestimmung nicht in dem Umfang verwendbar, wie häufig angenommen wird. Man findet in der Literatur die Angabe, dass die unsymmetrische Constitution des Succinylchlorids dadurch erwiesen wird, dass es mit Zinkäthyl γ-Diäthyloxybuttersäure entstehen lässt. Wenn aber das Succinylchlorid symmetrisch gebaut ist, so kann aus 2 Mol. Zinkäthyl und der einen der beiden COCl-Gruppen kaum etwas anderes, als ein tertiärer Alkohol sich bilden, d. h. Diäthyloxybuttersäure oder ihr Anhydrid. — Nichts sagend ist in diesem Fall

erhaltene Product nicht mit Pinakolin identisch sein soll[1]. Steht doch dieser Angabe die unanfechtbare Thatsache gegenüber, dass aus Pinakolin Trimethylessigsäure bezw. Trimethylbrenztraubensäure[2]) hervorgeht!

Diese Widersprüche machten es wünschenswerth, die Constitution des Pinakolins von Neuem zu bestimmen, und wir können mit Hülfe der Benzaldehydreaction zeigen, dass ein Zweifel an der gebräuchlichen Constitution des Pinakolins als Keton nicht zulässig ist.

Benzalpinakolin, $C_6H_5 . CH : CH . CO . C(CH_3)_3$,

entsteht leicht bei Zimmertemperatur aus Pinakolin (20 g) und Benzaldehyd (21.2 g), welche in 75 ccm Alkohol, 25 ccm Wasser und 20 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst sind. Das anfangs auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende, ölige Reactionsproduct sinkt nach einigen Tagen zu Boden und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. In der Flüssigkeit ist nach 9-tägigem Stehen unveränderter Benzaldehyd nicht mehr nachweisbar.

Man kann das Product sogleich absaugen, mit Wasser waschen und aus Weingeist umkrystallisiren, oder man lässt den Alkohol freiwillig verdunsten und destillirt das in Aether aufgenommene und getrocknete Benzalpinakolin im Vacuum, wobei es unter 25 mm Druck

---

auch die Reduction des Succinylchlorids zu Butyrolacton. Von einer Aldehydcarbonsäure oder einem Succindialdehyd als durchaus möglichen Zwischenproducten der Reduction ist nach bekannten Analogien der Uebergang in γ-Oxybuttersäure zu erwarten. — Ferner wird sehr oft die Arbeit von Auger über das Verhalten des Säurechlorids gegen Benzol und Aluminiumchlorid citirt, obgleich alle Erfahrungen dazu führen, Aluminiumchloridsynthesen zur Constitutionsbestimmung von Halogenalkylen und -acylen nicht zu verwerthen. — Schliesslich ist das sogenannte asymmetrische Succinamid, wenn überhaupt ein einheitlicher Körper, nach Auger's eigener Beschreibung jedenfalls kein Diamid, und die Bildung eines asymmetrischen Imids kann ohne weiteres vor sich gehen, wenn die Succinaminsäure mit dem Rest — C(OH) : NH sich in Anhydrid verwandelt. Alle diese Betrachtungen gelten in gleicher Weise für das Phtalylchlorid und seine Umwandlungsproducte. D. V.

[1]) Delacre findet als Unterschied zwischen Pinakolin aus Pinakon und zwischen Pinakolin aus Trimethylessigsäurechlorid, dass ersteres mit gesättigter Bromwasserstoffsäure einen Niederschlag von Tetramethyläthylendibromid (v. Baeyer, diese Berichte 26, 2563) giebt, letzteres nicht. Nach unseren Versuchen entsteht aus reinem Pinakolin und rauchender Bromwasserstoffsäure keine Spur einer Fällung von Dibromid, wohl aber aus pinakonhaltigem Pinakolin.

[2]) Glücksmann, Wien. Monatsh. 10, 777.

bei 154° übergeht und in der Vorlage bald erstarrt. Nebenproducte entstehen bei der Reaction nicht; es wurden gewonnen 37.0 g statt der berechneten 37.6 g.

Schmp. 41°, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther, wenig löslich in kochendem Wasser; krystallisirt aus wässrigem Alkohol in schönen flachen Prismen; etwas flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe riechen eigenartig, nicht unangenehm.

Analyse:	Ber. Procente:	C 82.96,	H 8.51.
	Gef. »	» 82.64, 83.05,	» 8.87, 8.79.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Durch Einwirkung von 1—2 Mol. freiem Hydroxylamin in kochender, wässrig-alkoholischer Lösung gelingt es nicht, aus Benzalpinakolin ein in Salzsäure oder Natronlauge vollständig lösliches Product zu erhalten. Dies entsteht erst in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von salzsaurem Hydroxylamin (4—5 Mol.) und der entsprechenden Menge Soda nach 8-stündigem Kochen. Nach dem Abdampfen des Alkohols oder auf Zusatz von Wasser erhält man eine aus Wasser und wenig Alkohol in Nadeln krystallisirende, chlorfreie Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{13}H_{20}N_2O_2$ hat (Benzalpinakolinoxim + Hydroxylamin).

Schmp. 145—146°; löslich in verdünnter Salzsäure und Natronlauge, wird aus der sauren Lösung durch Natriumcarbonat unverändert gefällt; reichlich löslich in Aether, Chloroform und Benzol, kaum in Wasser; reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte.

Analyse:	Ber. Procente:	C 66.10	H 8.47	N 11.87.
	Gef. »	» 66.68, 66.27,	» 8.55, 8.57,	» 12.05, 11.97.

Die Verbindung bildet sich vielleicht durch Anlagerung von $NH_2 . OH$ an die Doppelbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\displaystyle NH.OH}{CH} . CH_2 . \underset{\displaystyle N.OH}{C} . C(CH_3)_3 \end{array}$$

und würde dann den Substanzen nahe stehen, welche Harries und Lehmann [1]) aus Phoron dargestellt haben [2]).

Es ist auffällig, dass Benzalpinakolin und Benzalaceton sich in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin unterscheiden; aus Benzalaceton entsteht auch in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Hydroxylamin hauptsächlich das normale Oxim [3]) (Schmp. 115°).

[1]) Diese Berichte 30, 230.

[2]) Vergl. auch Tiemann, diese Berichte 30, 251.

[3]) Diese Berichte 19, 1518; 20, 923.

δ-Ketonsäure, $C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . C(CH_3)_3$
$CH_2 . COOH$.

Das Benzalpinakolin vereinigt sich mit Malonsäureester zu einer Ketonsäure; es ist demnach ein $\alpha\beta$-ungesättigtes Keton, und das Pinakolin enthält $CO . CH_3$ oder $CO . CH_2$. Alkyl[1]).

Man fügt 18 g Benzalpinakolin zu einer Suspension von Natriummalonsäureäthylester (2.2 g Natrium, 17 g Ester) in wasserfreiem Aether, kocht die Mischung 6 Stunden und destillirt den Aether ab. Die Lösung des Rückstandes in Alkohol und überschüssiger Kalilauge bleibt 8—10 Tage stehen oder wird im Wasserbad erhitzt, um den entstandenen Ester zu verseifen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die Flüssigkeit abgekühlt und vom unveränderten Benzalpinakolin filtrirt. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus der alkalischen Lösung eine ölige Säure, die krystallinisch erstarrt, wenn sie in Aether aufgenommen und bis zur Beendigung der Kohlensäureabspaltung auf 150—160° erhitzt wird. Man erhält 17 g der aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirenden, einbasischen Ketonsäure $C_{15}H_{20}O_3$.

Schmp. 124°; löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, weniger löslich in kaltem Wasser; die alkoholisch-wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Analyse:	Ber. Procente:	C 72.57,	H 8.06.
	Gef. »	» 72.13,	» 8.26.

Aequiv. durch Titr. gef. 252.
ber. 248.

Die Oximsäure $C_{15}H_{21}O_3N$ entsteht beim Kochen der wässrigen alkoholischen Lösung der Ketonsäure mit freiem Hydroxylamin.

Schmp. 131°; reagirt sauer; löslich in verdünnter Salzsäure, in ätzendem und kohlensaurem Alkali; löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus wässrigem Alkohol in flachen prismatischen Krystallen; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bildet sich Hydroxylamin und Ketonsäure (Schmp. 124°).

Analyse:	Ber. Procente:	N 5.32.
	Gef. »	» 5.47.

Aequiv. durch Titr. gef. 265.
ber. 263.

Das Amid $C_{15}H_{21}O_2N$ wurde durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid und durch Schütteln des so entstehenden Anhydrids mit concentrirtem wässrigem Ammoniak gewonnen[2]).

[1]) Zugleich zeigt die Reaction die Abwesenheit von $CH_2 . CO . CH_2$ an, sonst müsste ein Hydroresorcin entstehen.

[2]) Vergl. Ann. d. Chem. 294, 335.

Schmp. 133°; reagirt neutral; unlöslich in Natronlauge; löslich in Alkohol und Chloroform, kaum löslich in Aether; krystallisirt aus kochendem Wasser oder Benzol in flachen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente:	C 72.88,	H 8.50,	N 5.67.
Gef. »	» 72.82,	» 8.72,	» 5.93.

Dibromid, $C_6H_5 . CHBr . CHBr . CO . C(CH_3)_3$.

Giebt man 1 Molekül Brom zu einer mit kaltem Wasser gekühlten Lösung von 1 Molekül Benzalpinakolin in Chloroform, so wird das Halogen ohne Bromwasserstoffabspaltung vom Keton aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erhält man das aus kochendem Alkohol in schönen Prismen krystallisirende Dibromid in quantitativer Ausbeute.

Schmp. 124°; leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, weniger in Petroläther.

Analyse: Ber. Procente:	C 44.82,	H 4.60,	Br 45.97.
Gef. »	» 44.90,	» 4.74,	» 45.82.

β-Diketon, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . C(CH_3)_3$.

Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid gewinnt man kein Acetylenderivat von der Formel

$$C_6H_5 . C \vdots C . CO . C(CH_3)_3,$$

sondern das um 1 Mol. Wasser reichere Benzoyl-trimethylacetylmethan. Die Reaction ist bei Verwendung von 30 g Dibromid und der berechneten Menge Kaliumhydroxyd (2 Mol.) in 6-procentiger abs. alkoholischer Lösung nach etwa 15-stündigem Kochen beendet; die Titration ergiebt, dass beide Bromatome in Bromkalium verwandelt sind. Die neutrale Flüssigkeit wird durch Abdunsten möglichst vom Alkohol befreit. Das zurückbleibende, in Aether aufgenommene und mit Chlorcalcium getrocknete Diketon siedet unter 25 mm Druck bei 161—165°; erhalten 12 g. Ein geringer harziger Rückstand bleibt im Fractionirkolben zurück; der aus einigen Tropfen bestehende Vorlauf riecht nach Acetophenon.

Mit Alkohol, Aether u. a. mischbares Oel; kaum löslich in Natronlauge; färbt sich mit Eisenchlorid blutroth.

Dass diese Verbindung ein β-Diketon ist, folgt aus ihrem Verhalten bei der Bromirung, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und bei der Spaltung mit Alkalien.

Die Bromirung des in Chloroform gelösten Diketons führt bei Zimmertemperetur zu einem Monobromsubstitutionsproduct

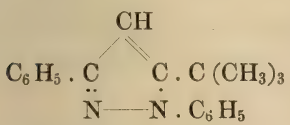
$$C_6H_5 . CO . CHBr . CO . C(CH_3)_3,$$

welches aus Methylalkohol in glänzend weissen Prismen krystallisirt.

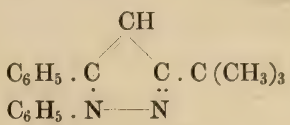
Schmp. 106⁰; löslich in Natronlauge, nicht in kohlensaurem Natrium: löslich in Alkohol, Benzol und warmem Aether; beim Kochen mit Alkalilauge wird der stechende Geruch des ω-Bromacetophenons bemerkbar; giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Analyse: Ber. Procente:	C 55.12,	H 5.30,	Br 28.27.
Gef. »	» 55.33,	» 5.83,	» 27.50.

Durch 5-stündiges Erhitzen von 2 g Phenylhydrazin mit 3 g Diketon und 5 ccm Eisessig im Wasserbad entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Keton mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter Verlust von 2 Mol. Wasser ein Pyrazolderivat



oder



Es wird aus der Eisessiglösung durch Wasser zunächst als dickes Oel gefällt, erstarrt nach der Destillation im Vacuum allmählich vollständig und krystallisirt dann aus Alkohol oder Essigsäure in nahezu farblosen Prismen. Erhalten 2.3 g.

Schmp. 77⁰; Sdp. 229—231⁰ unter 25 mm Druck; unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird kein Phenylhydrazin abgespalten.

Analyse: Ber. Procente:	C 82.60,	H 7.25,	N 10.15.
Gef. »	» 82.84,	» 7.65,	» 10.48.

Spaltung mit Alkalien. Das Diketon wurde mit concentrirter Kalilauge 8 Stunden im Sandbad am Rückflusskühler gekocht. Es leistete der Lauge einigermaassen Widerstand, sodass bei der nun folgenden Destillation mit Wasserdampf ein Theil unverändert überging. Das Destillat bestand im Uebrigen aus Acetophenon, kenntlich am Siedepunkt, Geruch und am Schmelzpunkt des Phenylhydrazons (104⁰). Die alkalische Flüssigkeit ergab nach dem Filtriren und Uebersättigen mit Schwefelsäure bei der Destillation mit Wasserdampf Trimethylessigsäure; Benzoësäure war nicht nachweisbar.

Analyse des trimethylessigsauren Silbers.

Ber. Procente: Ag 51.68.
Gef. » » 51.10.

Bei andern Versuchen galt es, das Diketon in einer Operation darzustellen und zu spalten: Das Dibromid (30—40 g) wurde mit überschüssigem Kaliumhydroxyd (6 Mol.) in alkoholischer Lösung 2 Tage gekocht. Auch hierbei blieb das Diketon zum Theil unverändert und erst nach dem Abdestilliren des Alkohols, nach Ersatz desselben durch Wasser und nach abermaligem 2-tägigem Kochen gab

das Oel keine Eisenchloridreaction mehr[1]). Es konnte durch Destillation in Pinakolin und Acetophenon zerlegt werden. In der alkalischen Flüssigkeit befand sich Benzoësäure und Trimethylessigsäure (Schmp. 35°, Sdp. 162—165°).

Die Spaltung des Diketons zeigt Folgendes:

In das Benzalpinakolin und das Diketon sind die Bestandtheile des Pinakolins eingetreten, ohne eine tiefer gehende Veränderung erlitten zu haben (Abspaltung von Pinakolin).

Im Pinakolin ist der Rest der Trimethylessigsäure enthalten (Abspaltung von Trimethylessigsäure).

Die Vereinigung mit Benzaldehyd wird vermittelt durch CH_3CO. im Pinakolin und nicht durch Alk . CH_2 . CO . (Abspaltung von CH_3 . CO . C_6H_5 und nicht Alk . CH_2 . CO . C_6H_5).

Die Untersuchung führt demnach unabhängig von allen früheren Arbeiten über das Pinakolin zu dem gleichen Resultat wie diese, und alle Bedenken gegen die bisher gebräuchliche Constitution der viel genannten Verbindung dürften endgültig beseitigt sein.

407. Eug. Bamberger und Jac. Kunz: Umlagerung von Sulfonsäuren. (II.)[2])

(Eingegangen am 4. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Wie unlängst[2]) mitgetheilt wurde, verwandelt sich β-Phenylhydroxylamin unter der Einwirkung von Schwefeldioxyd in ein Gemenge von Phenylsulfaminsäure und Orthoanilinsulfonsäure. Das Interesse für die Entstehungsbedingungen dieser Isomeren hatte seiner Zeit Versuche veranlasst, die erstgenannte Säure in die zweite umzu-

[1]) Eine solche Widerstandsfähigkeit gegen Alkalilauge spricht dafür, dass die bekannten, durch Condensation mit Natriumäthylat entstehenden, leicht zersetzbaren β-Diketone Verbindungen anderer Art sind, als die oben beschriebene Substanz. Dieselbe ist aber mit dem von J. Wislicenus aus Benzalacetophenondibromid dargestellten Dibenzoylmethan verwandt, von dessen Existenz wir erst vor Kurzem Kenntniss erhielten (Chem. Centr.-Bl. 1897, II, 261). Das analoge Verhalten von Pinakolin und Acetophenon steht in bester Uebereinstimmung mit der Constitution der beiden Ketone.

[2]) No. I s. Bamberger und Hindermann, diese Berichte 30, 654.
Die Reaction: $Alph.NH.OH + SO_2 = Alph.NH.SO_2.OH + Alph^{II}<^{NH_2}_{SO_3H}$ trifft allgemein (nach den bisherigen Erfahrungen) für β-Alphylhydroxylamine zu. Näheres darüber später.

lagern — Versuche, deren Resultat indess den Erwartungen insofern nicht entsprach, als das thatsächlich aus Phenylsulfaminsäure erhaltene Isomerisationsproduct sich als Para- und nicht als Orthoanilinsulfosäure erwiesen hatte.

In der Meinung, dass dieser Misserfolg nur durch die früher benutzte Versuchsanordnung bedingt war, haben wir dieselbe wesentlich abgeändert und nun in der That die gewünschte Wanderung der Sulfogruppe in die Orthostellung erreicht. Als wirksames Agens diente ein abgekühltes Gemisch von Eisessig und englischer Schwefelsäure, welches für einen ganz analogen[1]) Vorgang — die Isomerisation der Diazosäuren zu kernnitrirten Aminbasen — schon so häufig die besten Dienste[2]) geleistet hatte:

$$\mathrm{Alph^{I}.NH.SO_3H} \rightarrow \mathrm{Alph^{II}}<\begin{matrix}\mathrm{NH_2}\ (1)\\ \mathrm{SO_3H}\ (2)\end{matrix}$$

$$\mathrm{Alph^{I}.NH.NO_2} \rightarrow \mathrm{Alph^{II}}<\begin{matrix}\mathrm{NH_2}\ (1)\\ \mathrm{NO_2}\ (2)\end{matrix}$$

Die Thatsache, dass sich Anilidosulfonsäure bei höherer Temperatur in Para-, bei niederer aber in Ortho-Anilinsulfosäure verwandelt, legte die Vermuthung nahe, dass das Orthoderivat durch Temperaturerhöhung zum Parakörper isomerisirt werden könne. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist dies auch der Fall.

Aus den von Bamberger und Hindermann resp. von uns beobachteten Umlagerungsprocessen ergiebt sich in Bezug auf die Bildungsphasen der Sulfanilsäure (welche bekanntlich aus Anilin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur entsteht) mit Wahrscheinlichkeit die aus nachstehenden Formeln ersichtliche Auffassungsweise:

$$\mathrm{C_6H_5.N}\begin{matrix}\diagup \mathrm{H_2}\\ -\mathrm{H}\\ \diagdown \mathrm{O.SO_3H}\end{matrix}$$

$$= \mathrm{H_2O} + \mathrm{C_6H_5.NH.SO_3H} \rightarrow \mathrm{C_6H_4}<\begin{matrix}\mathrm{NH_2}\ (1)\\ \mathrm{SO_3H}\ (2)\end{matrix} \rightarrow \mathrm{C_6H_4}<\begin{matrix}\mathrm{NH_2}\ (1)\\ \mathrm{SO_3H}\ (4)\end{matrix}$$

---

[1]) Welcher Art das X sein muss, damit seine Wanderung aus der Seitenkette in den Kern erfolgt:

$$\begin{matrix}\mathrm{Alph^{I}.NX-}\\ \mathrm{Alph^{I}.OX}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}\mathrm{Alph^{II}}<\begin{matrix}\mathrm{NH-}\\ \mathrm{X}\end{matrix}\\ \mathrm{Alph^{II}}<\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{X}\end{matrix}\end{matrix}$$

ist noch nicht festgestellt; dass die Acidität des Substituenten nicht, oder doch nicht allein, die Vorbedingung dieses Umlagerungsprocesses ist, beweist wohl die Thatsache, dass weder Trichloracetanilid noch Benzolsulfanilid unter den für Alphyl-Nitramine, -Hydroxylamine, -Sulfaminsäuren, -Nitrosamine bewährten Bedingungen isomerisirt werden konnten. Bamberger.

[2]) Diese Berichte **30**, 1253.

Ferner dürfte auch die unlängst aufgeworfene Frage »entsteht Orthoanilinsulfosäure aus Phenylhydroxylamin und Schwefeldioxyd unabhängig von der gleichzeitig gebildeten Phenylsulfaminsäure oder aber als Umwandlungsproduct derselben« durch die heute mitgetheilten Versuche im Sinne der zweiten obiger Eventualitäten entschieden sein:

$$C_6H_5.NH.OH + SO_2 \rightarrow C_6H_5.NH.SO_3H \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 & (1)\\ SO_3H & (2)\end{matrix}$$

Umlagerung von Phenylsulfaminsäure in o-Anilinsulfosäure.

9 g anilidosulfonsaures Kalium[2]) wurden mit einer Lösung von 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure in 25 ccm Eisessig allmählich unter Kühlung vermischt und etwa 80 Stunden im Eisschrank belassen. Alsdann wurde der Kolbeninhalt, welcher auch bei Zimmertemperatur einen dicken Krystallbrei bildete, durch andauerndes Kochen mit viel Wasser theilweise entsäuert, mit Baryt alkalisirt und nach der Filtration des Baryumsulfats durch Dampfdestillation von geringen Mengen (im Condenswasser verbleibenden) Anilins befreit.

Der mit Schwefelsäure stark angesäuerte und abermals filtrirte Destillationsrückstand lieferte nach hinreichendem Einengen beim Erkalten einen Krystallanschuss im Gewicht von nahezu 4 g, welcher fast reine Orthoanilinsulfosäure darstellte. Einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, erwies sie sich krystallwasserfrei — entsprechend den Angaben[3]) von Thomas — und ergab

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NH_2)SO_3H$.

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.13.

Zu weiterer Identificirung verwandelten wir sie folgeweis in Orthodiazobenzolsulfosäure, Orthochlorbenzolsulfonsäure, deren Chlorid und Amid. Letzteres krystallisirte aus erkaltendem Xylol in seideglänzenden Nadeln, schmolz constant bei 188° — genau übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat — und zeigte folgenden Stickstoffgehalt:

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$.

Procente: N 7.31.

Gef. » » 7.28. (Kunz)

[1]) vgl. die Bildung von Diazobenzolsäure aus Anilinnitrat, diese Ber. 28, 400. Dass Anilin durch Chlorsulfosäure oder rauchende Schwefelsäure in der Kälte in Phenylsulfaminsäure umgewandelt wird, ist von W. Traube schon vor längerer Zeit nachgewiesen worden (diese Berichte 23, 1654).

[2]) Aus reinem Baryumsalz durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfat. Ersteres enthielt mittels Säure abspaltbaren Schwefel 12.65 resp. 12.40 pCt. Ber. für $(C_6H_5NH.SO_3)_2Ba + 2\,aq$: 12.37 pCt.

[3]) Ann. d. Chemie 186, 128.

Umlagerung von Ortho- in Para-Anilinsulfosäure.

8 g der ersteren wurden mit 25 g concentrirter Schwefelsäure 7 Stunden auf 180—190° erhitzt. Der Kolbeninhalt schied, in Eiswasser gegossen, eine reichliche Menge einer rückstandslos in Alkali löslichen, krystallinischen Fällung aus; das röthlich gefärbte Filtrat, mit Barytwasser von der Schwefelsäure grösstentheils befreit und unter Thierkohlezusatz eingedampft, ergab eine weitere, geringe Menge derselben Substanz. Totalausbeute annähernd 7 g.

Aus erkaltendem Wasser krystallisirte diese Säure in glasglänzenden, wasserhellen (nach Hrn. Prof. Grubenmann's Feststellung doppeltbrechenden und gerade auslöschenden) Tafeln von pinakoïdaler Ausbildung, dem Habitus nach nicht zu unterscheiden von einem Präparat käuflicher Sulfanilsäure, das man unter gleichen Umständen krystallisiren liess. Beide Präparate verwitterten beim Liegen an der Luft und enthielten, nachdem sie zwischen Fliesspapier gepresst waren, ein Molekül Krystallwasser — entsprechend den Angaben Limpricht's[1]) über Sulfanilsäure:

Analyse: Ber. für $C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3H} + H_2O$.

Ber. Proc.: H_2O 9.37.
Gef. » » 9.53. (im Umlagerungsproduct)
Gef. » » 9.55. (im käuflichen Präparat)

Die bei 140° entwässerte (aus Orthosulfonsäure erhaltene) Substanz zeigte den der Formel $C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3H}$ entsprechenden Stickstoffgehalt:

Procente: N 8.09.
Gef. » » 8.11. (Kunz)

Zum Zwecke sichererer Identificirung führten wir das Isomerisationsproduct noch in Chlorbenzolsulfonsäure, deren Chlorid und Amid über. Letzteres krystallisirte aus siedendem Xylol in zolllangen Nadeln, welche den Schmelzpunkt[2]) von 144° sowie alle übrigen Eigenschaften des *p*-Chlorbenzolsulfonsäureamids besassen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl . SO_2 . NH_2$.

Procente: N 7.31.
Gef. » » 7.50. (Müller)

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.

---

[1]) Ann. d. Chem. **177**, 76. [2]) Goslich, ibid. **180**, 106.

408. Eug. Bamberger und Edmond Renauld: Ueber alphylirte und alkylirte Hydroxylamine.

[VII. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 11. October.)

Die nachfolgenden Beobachtungen, über welche bereits vor einiger Zeit an anderer Stelle [1]) berichtet wurde, sind aus der Beschäftigung mit dem Nitrosobenzol hervorgegangen. Wir haben das Verhalten dieses Körpers unter Anderem auch gegenüber β-Phenylhydroxylamin untersucht und festgestellt, dass er ohne Bildung von Nebenproducten quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . NO + C_6H_5 . NH(OH) = C_6H_5 . N_2O . C_6H_5 + H_2O$$

einwirkt. Diese Gleichung ist typisch für die Wechselwirkung zwischen Alphylhydroxylaminen und Nitrosoalphylen und involvirt eine bequeme Darstellungsmethode der Azoxykörper [1]). Ausser Azoxybenzol haben wir so bereitet:

> *m*-Azoxytoluol (37°), *p*-Azoxytoluol (69°), *p*-Dichlorazoxybenzol (154°), *m*-Dibromazoxybenzol (109—110°), *p*-Dibromazoxybenzol (169—170°).

Nitroso- und Hydroxylamin-Verbindungen, welche verschiedene Alphyle enthalten, erzeugen ein Gemisch zweier »einfacher« Azoxykörper [2]):

$$2(Alph . NO) + 2(Alph^I . NH . OH) = Alph . N_2O . Alph + Alph^I . N_2O . Alph^I.$$

Beispielsweise wurde erhalten aus:

$C_6H_5.NO + p\text{-}C_6H_4.CH_3.NH.OH$ — $C_6H_5.N_2O.C_6H_5 + CH_3.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.CH_3$ (*p-p*).
$C_6H_5.NO + m\text{-}C_6H_4Br.NH.OH$ — $C_6H_5.N_2O.C_6H_5 + C_6H_4Br.N_2O.C_6H_4Br$ (*m-m*)
$C_6H_5.NO + p\text{-}C_6H_4Br.NH.OH$ — $C_6H_5.N_2O.C_6H_5 + C_6H_4Br.N_2O.C_6H_4Br$ (*p-p*)
$C_6H_5.NO + p\text{-}C_6H_4Cl.NH.OH$ — $C_6H_5.N_2O.C_6H_5 + C_6H_4Cl.N_2O.C_6H_4Cl$. (*p-p*).

---

[1]) Contribution à l'étude des Hydroxylamines et du Nitrosobenzène. Thèse de doctorat par Edm. Renauld. Rennes 1896. Einiges auch (in kurzem Auszug) in: Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellsch. in Zürich **41** (1896), 174.

[2]) Für welche sich — zumal mit Rücksicht auf die »gemischten« — die Bezeichnung »Diimidooxyde« empfehlen würde; $C_6H_5 . N_2O . C_6H_4 . NO_2$ beispielsweise wäre Phenyl-nitrophenyl-diimidooxyd zu nennen. Wir behaupten übrigens nicht, dass bei obiger Reaction nicht auch »gemischte« Azoxykörper entstehen; es ist uns aber nicht gelungen, dieselben neben den »einfachen« aufzufinden.

Das Nitrosoalphyl bethätigt sich also — wie in anderen Fällen[1]) — so auch gegenüber den β-substituirten Hydroxylaminen als Oxydationsmittel und zwar als specifisch wirksames, indem es dieselben in die zugehörigen Azoxyderivate verwandelt; das Nitrosoalphyl wird dabei selbst ebenfalls zur Azoxyverbindung reducirt.

Unsere Hoffnung, auch aus den Hydroxylaminen der Fettreihe durch Oxydation mittels Nitrosobenzol Azoxykörper (die in der aliphatischen Reihe unseres Wissens noch nicht bekannt sind) herstellen zu können, hat sich insofern erfüllt, als β-Benzylhydroxylamin thatsächlich eine wohlkrystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung des »Azoxybenzyls«, $C_6H_5 . CH_2 . N_2O . CH_2 . C_6H_5$, lieferte. Dieselbe besitzt aber — worauf schon ihre physikalischen Eigenschaften hindeuten — nicht die erwartete, sondern die doppelte Molekulargrösse[2]) und ist vielleicht als

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH_2-\overset{}{N}-N-CH_2 . C_6H_5 \\ O \quad O \\ C_6H_5 . CH_2-N-N-CH_2 . C_6H_5 \end{array}$$

zu formuliren.

Alle bisherigen Bemühungen, diesen Körper mit Hülfe anderer Oxydationsmittel in befriedigender Ausbeute aus β-Benzylhydroxylamin zu erhalten, sind erfolglos geblieben; Eisenchlorid beispielsweise lieferte das schon von Behrend und König[3]) und neuerdings wieder von Kjellin und Kuylenstjerna[4]) als Oxydationsproduct isolirte Bisnitrosobenzyl, $(C_6H_5 . CH_2 . NO)_2$, vom Schmp. 128°. Auch der von meinem früheren Assistenten Dr. Stiegelmann ausgeführte Versuch, Bisnitrosobenzyl mit Benzylhydroxylamin entsprechend der obenerwähnten Azoxybenzolsynthese zum »Azoxybenzyl« umzusetzen, führte

[1]) Diese Berichte **29**, 103. Vielleicht ist auch die Synthese des Isodiazobenzols aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin (diese Berichte **28**, 535) nicht als einfacher Condensationsvorgang aufzufassen. So lange der Mechanismus dieses Processes nicht klargelegt ist, darf derselbe nicht (wie dies früher von meiner Seite geschah) als Beweis für die Structurformel des Isodiazobenzols angesehen werden, um so weniger, als es bisher nicht möglich war, Nitrosobenzol mit α-Alkylhydroxylaminen zu Diazoestern zu vereinigen.

[2]) Bei dieser Gelegenheit haben wir uns auf kryoskopischem Wege überzeugt, dass *p-p*-Azoxytoluol die einfache Molekularformel $R . N_2O . R$ besitzt:

		In schmelz. Naphtalin.
p-p-Azoxytoluol Mol.-Gewicht	Ber.	226,
	Gef.	223.1, 237.7, 232,6.

[3]) Ann. d. Chem. **263**, 210.

[4]) Diese Berichte **30**, 1896.

nicht zum Ziel, offenbar, weil Bisnitrosobenzyl eben kein (monomolekulares) Nitrosoalkyl [1]) ist.

Die Oxydation des β-Benzylhydroxylamins [2]) durch Nitrosobenzol ist übrigens ein ziemlich verwickelter Process; neben den Hauptproducten, Bis-Azoxybenzyl und Azoxybenzol, entstehen α-Benzaldoxim, Benzaldehyd, β-Phenylhydroxylamin, Azobenzol, Anilin etc. — Körper, welche, wie leicht ersichtlich, theils als Oxydationsproducte des Benzylhydroxylamins, theils als Reductionsproducte des Nitrosobenzols zu betrachten sind.

Die bei der Einwirkung [3]) des letzteren auf β-Methylhydroxylamin erzeugten Substanzen, den Analysenresultaten nach möglicherweise ein Gemisch von Azoxymethan und Azoxybenzol, haben wir bei den geringen Mengen, über die wir bisher verfügten, nicht zu trennen vermocht.

Wie bei früherer Gelegenheit [4]) angedeutet wurde, vereinigen sich β-Alphylhydroxylamine mit Diazoniumsalzen im Sinne der Gleichung:

$$\mathrm{Alph.N_2.Cl + Alph^I.NH.OH = HCl + Alph.N_2.\underset{\displaystyle OH}{N}.Alph^I}$$

zu »Diazooxyamidoverbindungen«, von welchen bereits eine grössere Anzahl in verschiedenen Dissertationen [5]) beschrieben worden ist. Diese Körper, von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen und durch eine ebenso empfindliche wie charakteristische Eisenreaction [6]), ferner durch Bildung oft schön krystallisirender Kupfersalze ausgezeichnet, eignen sich ebensowohl zur Erkennung und Abscheidung

---

[1]) Dass die Molekulargrösse des Nitrosobenzols der einfachen Formel $C_6H_5.NO$ entspricht, habe ich schon im Sommer 1894 festgestellt, bisher aber nicht erwähnt:

Nitrosobenzol. Mol.-Gewicht: Ber. 107.
Gef. 102, 112, 117 (kryoskop. in Eisessig).

[2]) α-Benzylhydroxylamin wird von Nitrosobenzol — wenn überhaupt — äusserst träge angegriffen. Für die Entstehung eines Diazobenzolbenzyläthers $C_6H_5.N_2.O.CH_2.C_6H_5$ haben sich keine Anhaltspunkte ergeben.

[3]) Die Einwirkung von Nitrosoalphylen (und ebenso von Diazoniumsalzen) auf Hydroxamsäuren soll später studirt werden.

[4]) Diese Berichte 29, 104.

[5]) Der Herren Blaskopf, Wien, 1896 — Stiegelmann, Strassburg, 1896 — L'Orsa, Wiesbaden, 1896 — Hindermann, Basel, 1897 — Büsdorf und Feilemann (letztere beiden noch ungedruckt).

[6]) Eisenchlorid färbt die alkoholischen Lösungen meist blaugrün. Nach bisherigen Erfahrungen scheint es, dass überhaupt Verbindungen vom Typus $\mathrm{Alph.N{<}^{OH}_{R}}$ intensive (vermuthlich auf Salzbildung beruhende) Eisenfärbungen geben. Vergl. z. B. Dissertation von Blaskopf (1896) S. 33, 38, 41, 43 etc. und andere oben citirte Dissertationen.

von Diazoverbindungen wie von Hydroxylaminen — gleichviel ob letztere der aromatischen oder der Fettreihe angehören. Im Folgenden finden sich eine Reihe »gemischter« Diazooxyamidoverbindungen vom Typus $\underset{OH}{Alph . N_2 . \dot{N} . Alk}$ erwähnt[1]).

Zum Schluss sei bemerkt, dass wir dem Studium der Einwirkung von Diazosalzen auf β-Hydroxylamine analoge Versuche mit den isomeren α-Verbindungen oder vielmehr mit α-Benzylhydroxylamin (denn dies ist der einzige bisher untersuchte Vertreter) angereiht haben. Dieselben ergaben nicht die erwarteten Isomeren der »Diazooxyamidoverbindungen«, sondern deren Zerfallsproducte: Diazoimide und Benzylalkohol:

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2Cl + NH_2 . O . C_7H_7 \rightarrow (NO_2 . C_6H_4 . N_2 . NH . OC_7H_7)$$
$$\rightarrow NO_2 . C_6H_4 . N_3 + C_7H_7 . OH.$$

Dieser Reactionsverlauf entspricht den Beobachtungen E. Fischer's[2]) über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzol, welche bekanntlich zur Bildung von Diazobenzolimid und Wasser führt.

Indem wir die Einzelheiten unserer Versuche über die Wechselwirkung zwischen Nitrosoalphylen und Alphylhydroxylaminen einer späteren Abhandlung vorbehalten, in welcher über die Chemie der aromatischen Hydroxylamine zusammenfassend berichtet werden soll, beschreiben wir hier nur die

Einwirkung von Nitrosobenzol auf β-Benzylhydroxylamin

Bis-Azoxybenzyl $[(C_6H_5 . CH_2)_2N_2O]_2$.

Zu einer absolut alkoholischen Lösung von 9.5 g Nitrosobenzol (1.5 Mol.)[3]) fügt man unter mässiger Kühlung und eifrigem Rühren portionenweis 7.3 g (1 Mol.) reines Benzylhydroxylamin. Farbe und Geruch des ersteren verschwinden ziemlich rasch. Am folgenden Tag findet man einen reichlichen, weissen, krystallinischen Absatz von Bis-Azoxybenzyl am Boden des Gefässes; durch Abdestilliren der Mutterlauge bis auf ein Viertel des Volums, starkes Abkühlen etc. erhält man eine zweite Krystallisation. Dies gegen 200° schmelzende Rohproduct, im Gesammtgewicht von 4.5 g, kann durch Lösen in Benzol oder Chloroform und Zusatz von Aether oder Ligroïn oder besser noch durch Umkrystallisiren aus Xylol oder schmelzendem Naphtalin

---

[1]) Die dort beschriebene Säure $\underset{OH}{NO_2 . C_6H_4 . N_2 . \dot{N} . (CH_2 . CH_2 . COOH)}$ zeigt, dass auch β-Hydroxylaminofettsäuren sich bequem in Form von Diazooxyamidoverbindungen abscheiden lassen.

[2]) Ann. Chem. Phys. **190**.

[3]) Ueber die Reaction bei Verwendung äquimolekularer Mengen s. Thèse von E. Renauld S. 36.

unschwer gereinigt werden. Es ist in Aether und in Alkohol, auch kochendem, sehr schwer, in siedendem Chloroform ziemlich leicht und in siedendem Xylol sehr leicht löslich; aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten in weissen, zu Warzen gruppirten Nadeln vom constanten Schmp. 210—211°.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5 . CH_2)_2N_2O$.

	Procente:	C 74.33,	H 6.19,	N 12.39.
Gef.	»	» 74.0, 74.2,	» 6.06, 6.29,	» 12.47, 12.50.

Die unter Anwendung schmelzenden Naphtalins ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung, welche wir der Güte des Hrn. Prof. Beckmann verdanken, ergab die Formel $[(C_6H_5.CH_2)_2N_2O]_2$:

Molekular-Gewicht Ber. 452.
Gef. 479, 463.

Eine durch Kochen erzielte und wieder abgekühlte eisessigsaure Lösung von Bis-Azoxybenzyl wird durch α-Naphtylamin momentan schon in der Kälte sehr intensiv violettroth gefärbt; erhitztes Phenol wird beim Eintragen der Substanz orangeroth; die Ursache dieser Erscheinungen muss noch festgestellt werden. Liebermann's Reaction ist der Verbindung nicht eigen.

β-Benzylhydroxylamin wird durch Nitrosobenzol zur Hauptsache zu Bis-Azoxybenzyl, in geringerem Grade aber gleichzeitig zu α-Benzaldoxim oxydirt:

$$C_6H_5.NO + C_6H_5.CH_2.NH.OH = C_6H_5.NH.OH + C_6H_5.CH:N.OH.$$

Beide Körper, Benzaldoxim wie Phenylhydroxylamin, konnten unschwer aus dem Filtrat des Azoxybenzyls isolirt werden; ausser ihnen fanden sich[1]) darin noch vor: Bis-Azoxybenzyl, Azoxybenzol, Azobenzol, Anilin, Benzaldehyd (Krystalle vom Schmp. 200—202°, Krystalle vom Schmp. 160° und rothe Oele) — die eingeklammerten Substanzen in zu geringer Menge, um untersucht werden zu können.

Behrend und König beschreiben[2]) unter den (mittels Chromsäure) erhaltenen Oxydationsproducten des β-Benzylhydroxylamins unter Anderem eine Substanz vom Schmp. 197—198°, welcher sie die Formel $C_{14}H_{13}N_2O$, zuertheilen. Wir halten es für möglich, dass dieselbe (nicht vollkommen reines) Bis-Azoxybenzyl ist, da aus den Angaben der Genannten hervorgeht, dass sie den Körper der geringen Ausbeute halber nicht in ganz tadellosen Zustand gewinnen konnten[3]).

---

[1]) Ueber die Art der Verarbeitung dieser Mutterlauge findet man nähere Angaben in Hrn. Renauld's Thèse.

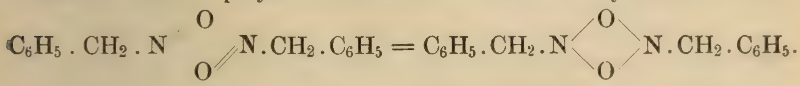
[2]) Ann. d. Chemie 263, 211.

[3]) Mit Rücksicht auf die Frage nach der Entstehungsart des Bisnitrosylbenzyls wäre es sehr dankenswerth, wenn Hr. Prof. Behrend unsere Vermuthung betreffs des Körpers vom Schmp. 197—198° auf ihre Richtigkeit prüfen würde.

Was den Oxydationsmechanismus betrifft, dem das »Bisazoxybenzyl« seine Entstehung verdankt, so vermuthen wir, dass β-Benzylhydroxylamin zunächst zu (monomolekularem) Nitrosobenzyl oxydirt wird, welches sich mit noch unveränderter Base vereinigt:

$$C_6H_5.CH_2.NO + C_6H_5.CH_2.NH.OH \rightarrow C_6H_5.CH_2.N_2O.CH_2.C_6H_5.$$

Dass gerade Nitrosobenzol (vorwiegend) in diesem Sinne einwirkt, ist vielleicht auf seine im Verhältniss zu anderen Agentien (wie Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorwasser) geringe Oxydationsgeschwindigkeit zurückzuführen, welche zur Folge hat, dass das zunächst entstandene Nitrosobenzyl noch hinreichende Mengen Benzylhydroxylamin vorfindet, um mit ihm Bis-Azoxybenzyl erzeugen zu können; im anderen Falle polymerisirt sich das Nitrosobenzyl:



Alphylazohydroxyamide [1]).

Phenyl-azo-hydroxymethylamid, $C_6H_5.N_2.N<^{OH}_{CH_3}$.

Die Isolirung des zur Darstellung dieser Verbindung nöthigen β-Methylhydroxylamins ist unnöthig; es genügt, eine wässrige Lösung herzustellen, indem man 1 g Nitromethan und ½ g Salmiak in 25 ccm Wasser aufnimmt und allmählich unter Wasserkühlung innerhalb 15—20 Minuten 1 g (80-procentigen) Zinkstaubs hinzufügt; unverändertes Nitromethan ist aus der (angesäuerten) Lösung durch Dampfdestillation leicht wiederzugewinnen. Hinzufügen weiterer 2 g Zinkstaub bringt zwar den Vortheil vollständigerer Ausnützung des Nitromethans, vermindert aber — in Folge zu starker Reduction — die Reinheit des Präparats. Für die Combination mit Diazoniumsalzen ist übrigens die Anwesenheit sehr geringer Mengen Methylamin oder Ammoniak [2]) ohne Bedeutung.

Zu einer so bereiteten, essigsauren Lösung von β-Methylhydroxylamin setzt man langsam und unter Umrühren bei 0—5° eine über-

[1]) Die übliche Bezeichnung »Diazoamidoverbindungen« ist, worauf schon von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde (diese Berichte 27, 1857) kaum durchführbar; ich erlaube mir, für dieselben den Namen »Azoamide« z. B. für $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CH_3$ »Phenylazotoluidid« vorzuschlagen; Hr. Hantzsch empfahl (l. c.) »Diazoamide«.

Die im Text beschriebenen »Diazooxyamidokörper« nenne ich dementsprechend »Azohydroxyamide«; $C_6H_5.N_2.N<^{OH}_{CH_3}$ z. B. Phenylazohydroxymethylamid.

[2]) Bisweilen — aber durchaus nicht immer — gelang es, die Reduction des Nitromethans mit Zinkstaub und Wasser so zu leiten, dass neben Methylhydroxylamin weder Methylamin noch Ammoniak nachweisbar war.

schüssiges Natriumacetat enthaltende Lösung von Diazobenzolchlorid. Das alsbald ausfallende Phenylazohydroxymethylamid, welches in den üblichen Agentien ausser Petroläther schon in der Kälte leicht löslich ist, wird aus letzterem Solvens unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt; es bildet rein weisse, seideglänzende, dendritisch angeordnete Nadeln vom Schmp. 69—70°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . N_2 . N(OH)CH_3$.

Procente:	C	55.62,	N 27.81,	H 5.96.
Gef.	»	» 55.45, 55.51,	» 28.11, 28.17,	» 6.2, 6.1.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine sehr intensive grünblaue, in der alkoholisch-wässrigen Lösung eine rein indigblaue Färbung.

Alkoholisches Kupferacetat scheidet aus der concentrirten, alkoholischen Lösung sehr bald, aus verdünnterer erst nach längerem Stehen ein braunrothes, sehr charakteristisches, normal zusammgesetztes Kupfersalz ab, welches sich in kochendem Alkohol leicht mit tief brauner Farbe auflöst, um beim Erkalten reichlich in Form dunkel braunrother, bronzeglänzender, kammartig gezackter Nadeln auszukrystallisiren; bei langsamer Abscheidung entstehen prachtvolle diamantglänzende, fast schwarze Prismen von hohem specifischem Gewicht. Zerrieben geben sie einen rothen Strich. Sie schmelzen bei 156° und verpuffen bei stärkerem Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . N_2 . N<^{CH_3}_{\frac{O\,Cu}{2}}$:

Ber. Procente:	Cu	17.40.
Gef.	»	» 17.17.

Fehling's Lösung fällt aus der wässrig-alkoholischen Lösung rosa-fleischfarbige Flocken (eines basischen Kupfersalzes?), welche sich beim Kochen der Flüssigkeit in Kupferoxydul zu verwandeln scheinen.

Mineralsäuren zerlegen das Azohydroxyamid beim Erwärmen sehr rasch in seine Generatoren; darauf beruht zweifelsohne auch die intensive violetrothe Färbung, welche essigsaures α-Naphtylamin in der Hitze hervorruft.

p-Nitrophenyl-azo-hydroxymethylamid, $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . N<^{OH}_{CH_3}$

entsteht analog dem zuvor beschriebenen Körper aus *p*-Nitrodiazobenzol und β-Methylhydroxylamin; man reinigt es durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Thierkohlezusatz. Diamantglänzende gelbe Nadeln vom Schmp. 231°, welche von Benzol, Chloroform und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, erheblich leichter beim Kochen aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_3$.

Procente: C 42.85, H 4.08, N 28.57.

Gef. » » 42.82, 42.75, » 4.12, 4.15, » 28.70, 28.80.

Löst sich, besonders beim Erwärmen, mit sehr intensiver, tiefrother Farbe in Alkalien; das in überschüssiger Lauge schwerlösliche, leicht isolirbare Natriumsalz krystallisirt in prächtig bronzeglänzenden, rothvioletten Nadeln, welche sich in kohlensäurefreier Atmosphäre ohne Veränderung aufbewahren lassen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Azohydroxyamids dunkelgrün, alkoholisches Kupferacetat fällt bräunlich-gelbe, voluminöse Flocken — in der Kälte nicht viel, da die kalt hergestellte alkoholische Lösung nur wenig Substanz enthält.

Mineralsäuren zerlegen dieselbe beim Kochen allmählich in Diazoniumsalz und Methylhydroxylamin; Eisessig vermag nicht in gleichem Sinne zu wirken, denn eine Lösung in diesem Solvens wird auch bei minutenlangem Kochen durch α-Naphtylamin nicht merkbar gefärbt.

p-Nitrophenyl-azo-methoxymethylamid, $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . N<^{OCH_3}_{CH_3}$.

Zu einem auf dem Wasserbad erhitzten Gemisch von 2 g (1 Mol.) des vorigen Körpers, 100 ccm Alkohol und 2.88 g (2 Mol.) Jodmethyl lässt man sehr allmählich — im Verlauf von 3—4 Stunden — die alkoholische Lösung von 1.12 g (2 Mol.) Kali hinzutropfen; in dem Maasse, wie die Methylirung fortschreitet, verschwindet die anfangs auftretende violettrothe Farbe des Kaliumsalzes; ist sie einem hellen Gelbbraun gewichen, so fährt man mit dem Zusatz des Alkalis fort. Nach ca. sechsstündigem Kochen entfernt man den grössten Theil des Alkohols und giesst den Rest der Flüssigkeit in ein grösseres Volum alkalisirten Wassers, wodurch der Methylester in krystallinischen Flocken gefällt wird, während unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung bleibt. Aus kochendem Alkohol oder Ligroin (Thierkohlezusatz) krystallisirt der Ester in glänzenden, braungelben, langen Nadeln vom Schmp. 142°. Ausbeute gegen 60 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_3$.

Procente: C 45.71, H 4.76, N 26.66.

Gef. » » 46.14, 45.9, » 4.56, 4.57, » 26.50, 26.91.

Eisenchlorid erzeugt begreiflicher Weise in der Lösung des Esters keine Färbung.

p-Nitrophenyl-azo-hydroxybenzylamid, $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . N<^{OH}_{CH_2 . C_6H_5}$,

leicht aus Nitrodiazobenzol und β-Benzylhydroxylamin in einer Ausbeute von etwa 65 pCt. der theoretischen Menge darstellbar, krystallisirt aus erkaltendem Alkohol sehr reichlich in intensiv bronzeglänzenden, goldgelben Blättchen vom Schmp. 181—182°, welche sich in

Aether schwer, in Benzol — besonders warmem — ziemlich leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O_3$.

Procente: C 57.35, H 4.41, N 20.51.

Gef. » » 57.40, 57.38, » 5.07, 5.08, » 20.34.

Kupferacetat fällt aus der alkoholischen Lösung bräunlich-gelbe Flocken; Eisenchlorid färbt intensiv dunkelgrün; eisessigsaures α-Naphtylamin färbt nicht, auch nicht bei minutenlangem Kochen. Mineralsäuren zerlegen die Verbindung beim Erwärmen langsam in ihre Componenten.

Das Verhalten gegen Alkalien entspricht ganz den oben bei der analogen Methylverbindung gemachten Angaben; das auch hier leicht isolirbare Natriumsalz bildet metallisch glänzende, amethystfarbene Nadeln.

Phenyl-azo-hydroxybenzylamid, $C_6H_5 . N_2 . N<^{OH}_{CH_2 . C_6H_5}$.

Glänzende, weisse, bei 105° schmelzende Nadeln (aus erkaltendem Alkohol).

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_3O$.

Procente: C 68.73, H 5.70, N 18.50.

Gef. » » 68.75, » 5.81, » 18.67.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung äusserst intensiv indigblau; auf Wasserzusatz scheiden sich voluminöse blaue Flocken des Eisensalzes ab. Alkoholisches Kupferacetat ruft zunächst eine hellbraune Färbung hervor, nach wenigen Secunden fällt ein krystallinischer, bräunlich fleischfarbiger Niederschlag des Kupfersalzes aus. Dasselbe ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem sehr schwer löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in seideglänzenden, röthlich tricotfarbigen, verfilzten Nadeln, welche bei 164° nach vorherigem Erweichen schmelzen und höher erhitzt verpuffen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_5 . N_2 . N<^{C_7H_7}_{\frac{OCu}{2}}$. Mineralsäuren[1]) und essigsaures α-Naphtylamin wirken wie bei $C_6H_5 . N_2 . N<^{OH}_{CH_3}$.

p-Tolyl-azo-hydroxybenzylamid, $CH_3 . C_6H_4 . N_2 . N<^{OH}_{CH_2 . C_6H_5}$

in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. der Theorie entstehend, krystallisirt aus Alkohol oder hochsiedendem Ligroin in seideglänzenden, weissen, langen Nadeln vom Schmp. 106.5°.

[1]) Ob übrigens Mineralsäuren gleichzeitig noch in anderem Sinne zerlegend wirken (z. B. ⟶ Alph . N_3 + Alk . OH), wurde hier so wenig wie in anderen Fällen untersucht.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_3O$.

Procente: C 69.71, H 6.22, N 17.42.
Gef. » » 69.61, » 6.39, » 17.53.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv blau, auf Wasserzusatz fallen grünblaue, voluminöse Flocken des Eisensalzes aus. Alkoholisches Kupferacetat färbt zunächst braun; nach einigen Augenblicken krystallisiren violettbraune, feine, glänzende Nädelchen des (normal zusammengesetzten) Kupfersalzes aus. Dasselbe ist in heissem Alkohol mässig leicht, in kaltem sehr schwer löslich und krystallisirt in prachtvoll diamantglänzenden, dunkel rothbraunen, flachen Nadeln, welche bei 153° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Wirkung der Mineralsäuren und des essigsauren Naphtylamins wie bei der vorigen Verbindung.

p-Nitrophenyl-azo-β-hydroxyamidopropionsäure,

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . N<^{OH}_{CH_2 . CH_2 . COOH}.$$

Die zur Beschaffung von β-Hydroxylaminopropionsäure nöthige β-Nitropropionsäure haben wir aus der entsprechenden Jodpropionsäure — nach Lewkowitsch[1]) — mittels Silbernitrit dargestellt — eine Methode, welche wegen der minimalen Ausbeute wenig empfehlenswerth ist, von uns aber trotz vieler Bemühungen durch keine bessere[2]) ersetzt werden konnte. Wir verfügten daher über so geringe Mengen, dass wir die (für vorliegenden Zweck unnöthige) Isolirung der als Reductionsproduct entstehenden Hydroxylaminsäure unterliessen.

Man gab zu einer Lösung von 0.2 g Nitropropionsäure und 0.15 g Salmiak in 10 ccm Wasser portionenweis im Verlauf von 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur unter fleissigem Rühren 0.35 g Zinkstaub (von 80 pCt.). Die vom Zinkhydroxyd abgesaugte und mit Essigsäure angesäuerte Lösung der β-Hydroxylaminopropionsäure, welche Fehling's Lösung schon in der Kälte momentan reducirt, versetzt man unter Eiskühlung mit einer Mischung von *p*-Nitrodiazoniumsalz und Natriumacetat. Die alsbald entstehende Fällung, abgesaugt, in Ammoniak gelöst und wieder mit Salzsäure ausgeschieden, wurde unter Zusatz von Thierkohle in siedendem verdünntem Alkohol gelöst, aus welchem sie nun beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln von braunrother Farbe krystallisirte. Der bei 177 – 178° liegende Schmelzpunkt kann (bei den geringen Substanzmengen, die uns zu Gebote standen) nicht ohne Vorbehalt gegeben werden.

[1]) J. pr. Ch. (2) 20, 169.

[2]) Walden hat (Z. phys. Ch. 10, 652) dieselben Erfahrungen gemacht (Privatmittheilung).

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_4O_5$.

Procente: N 22.04.

Gef. » » 22.44.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine sehr intensive dunkelgrüne Färbung. Das Kupfersalz fällt auf Zusatz von alkoholischem Kupferacetat in voluminösen gelbbraunen Flocken aus.

Die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf α-Benzylhydroxylamin

verläuft im Sinne der Gleichung:

$$Alph.N_2.OH + NH_2.O.CH_2.C_6H_5 = Alph.N_3 + C_6H_5.CH_2.OH + H_2O.$$

Zu einer mit Eis gekühlten und mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem α-Benzylhydroxylamin fügt man (ein wenig mehr als) die berechnete Menge essigsauren *p*-Nitrodiazobenzols; der anfangs in öliger Form ausgeschiedene Niederschlag ballt sich bei kräftigem Rühren sehr bald zusammen, sodass er leicht filtrirbar ist. Durch Krystallisation aus siedendem Ligroin unter Thierkohlezusatz gereinigt, erscheint er in strohgelben glänzenden Blättchen, welche sich durch ihren bei 71° liegenden Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften als *p*-Nitrodiazobenzolimid erweisen.

Analyse: Ber. für $NO_2.C_6H_4.N_3$.

	Procente:	C 43.9,	H 2.44,	N 34.14.
Gef.	»	» 43.69, 44.05,	» 2.95, 2.84,	» 34.50.

Das Präparat wurde mittels alkoholischen Kalis in Stickstoffwasserstoffsäure übergeführt, welche ihrerseits in Form des explosiven Silbersalzes leicht identificirbar war.

Dem ursprünglichen Filtrat des Diazoimids entzog Aether den darin enthaltenen Benzylalkohol; nachdem er von der beigemengten Essigsäure befreit und getrocknet war, wurde er der fractionirten Destillaton unterworfen, welche nach zweimaliger Wiederholung ein scharf bei 203.5—204° siedendes Liquidum vom Geruch des Benzylalkohols lieferte. Zum Zwecke zuverlässigerer Identificirung wurde dasselbe durch kurzes Erwärmen mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in *p*-Nitrobenzoësäurebenzylester übergeführt, dessen glänzend weisse, bei 83.5—84° schmelzende Nadeln keine Unterschiede beim Vergleich mit einem für diese Zwecke bereiteten Controllpräparat zeigten.

In gleicher Weise[1]) wurde bei der Umsetzung von *o*-Nitrodiazobenzol mit α-Benzylhydroxylamin das schon bekannte *o*-Nitrodiazobenzolimid erhalten. Feine, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 52°. Auch dies wurde in Stickstoffwasserstoff übergeführt.

Analyse: Ber. für $NO_2.C_6H_4.N_3$.

Procente: N 34.14.

Gef. » » 34.25.

Das diazotirte *o*-Nitro-*p*-toluidin (Schmp. 77.5°) lieferte [1]) bei analoger Behandlungsweise lichtgelbe, glänzende Nädelchen vom Schmp. 69°, identisch mit *o*-Nitro-*p*-diazotoluolimid.

Analyse: Ber. für $NO_2 . (CH_3) . C_6H_3 . N_3$.

Procente: N 31.4.

Gef. » » 31.7.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

409. A. Wróblewski: Ueber die chemische Beschaffenheit der Diastase und über das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten.

(Eingegangen am 1. October, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Man begegnet heutzutage noch sehr widersprechenden Vorstellungen über die Enzyme. In letzter Zeit ist sogar die Ansicht aufgetaucht, dass das, was wir Enzyme nennen, keine Stoffe, sondern nur Eigenschaften der Stoffe seien [2]). Um die Eigenschaften der Enzyme näher kennen zu lernen, habe ich zum Objecte der Untersuchung das am leichtesten zugängliche Enzym, die Diastase, gewählt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate theile ich in Folgendem vorläufig mit [3]).

Von vielen Seiten wurden Angaben über die chemische Zusammensetzung der Diastase veröffentlicht. Wir kennen verschiedene Methoden, die zur Darstellung dieses Enzymes führen sollen, wir kennen auch eine ganze Reihe von Zahlen, welche die elementare Zusammensetzung der Diastase ausdrücken sollen. Aber es herrscht unter diesen Angaben keine Einheitlichkeit, keine Uebereinstimmung, sodass wir schliessen müssen, dass wenigstens die meisten bis jetzt erhaltenen Präparate nichts anderes, als Gemische von verschiedenen Stoffen waren. Es war interessant, bei dieser Sachlage eine eingehende Forschung nochmals zu unternehmen, um etwas Bestimmtes über Diastase erfahren zu können.

Darstellung der Diastase. Nach Lintner und anderen Forschern ist Diastase im ca. 50-procentigen Alkohol löslich, im ca. 65-procentigen aber nicht, sie dialysirt nicht und wird durch schwefel-

[1]) Näheres in der Thèse von Hrn. Renauld.

[2]) Maurice Arthus. Nature des enzymes. Paris 1896. »Nous proposons donc de considérer les enzymes non comme des substances matérielles, mais comme des propriétés de substances materielles.« S. 57.

[3]) Die ausführliche Beschreibung der hier in aller Kürze geschilderten Untersuchungen wird in der »Zeitschr. für physiol. Chemie« erscheinen.

saures Ammon ausgesalzen. Diese Angaben benutzte ich bei der Darstellung der Diastase. Ich verarbeitete in einem Falle 3 kg, in einem anderen 5 kg Malz (oberste Dörre).

Das fein geschrotete Malz wurde mit 68-procentigem Alkohol (2 L Alkohol für je 1 kg Malz) ausgezogen, der Auszug entfernt und der ausgepresste Rückstand zweimal mit 45-procentigem Alkohol (2 L für je 1 kg Malz) extrahirt. Die Auszüge wurden mit soviel Alkohol versetzt, dass die Flüssigkeit ca. 70 pCt Alkohol enthielt; die Fällung wurde abfiltrirt, in 45-procentigem Weingeist gelöst und nochmals gefällt, dann in wenig Wasser gelöst, mit Magnesiumsulfat ausgesalzen (aus dem Filtrate fällte Ammoniumsulfat nichts mehr), bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction in der äusseren Flüssigkeit dialysirt und schliesslich mit absolutem Alkohol und Aether ausgefällt[1]). Durch die gleichen Operationen suchte ich auch aus den käuflichen Diastasepräparaten reinere Producte darzustellen.

Die so erhaltenen weissen Präparate waren im Wasser fast vollständig löslich, sie wirkten stark diastatisch und gaben mit Jod keine Färbung. Sie gaben die Eiweissreactionen mit Ausnahme der Biuretreaction, die entweder fast garnicht oder garnicht zum Vorschein kam[2]). Diese Präparate reducirten die Fehling'sche Lösung nicht, aber beim Kochen ihrer Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure entstand ein Niederschlag, der Eiweissreactionen gab, und das Filtrat reducirte Fehling'sche Lösung. Die Resultate der Elementaranalysen waren denjenigen sehr ähnlich, welche Lintner, Zulkowsky und Andere erhalten haben. Die Analysenresultate von verschiedenen Präparaten stimmten aber nicht gut untereinander. Der Stickstoffgehalt war schwankend und betrug 4—8 pCt. Die Präparate waren offenbar verunreinigt. Es war möglich, dass ein Gemisch von Proteïnstoffen mit Kohlehydraten und Dextrinen vorlag. Um in dieser Richtung etwas Sicheres zu erfahren, habe ich das Brücke-Külz'sche Verfahren benutzt, welches so gute Dienste bei der Trennung des Glykogens von den Proteïnstoffen leistet.

Die Lösung meines Präparates wurde mit Jodquecksilberjodkalium und verdünnter Salzsäure versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag entstand. Das Filtrat gab mit Alkohol einen starken Niederschlag. Derselbe bestand aus einem dextrinartigen Kohlehydrat, welches demnach durch Magnesiumsulfat mit ausgefällt wurde; es besass keine diastatische Wirkung. Zweifellos bestand

---

[1]) Die Ausfällung ist sehr schwer, wenn in der Flüssigkeit sehr wenig Salze sich vorfinden.

[2]) Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass das weiter unten beschriebene Kohlehydrat beigemengt war.

das verwendete Diastasepräparat grösstentheils aus diesem Kohlehydrat. Im Niederschlage befand sich ein Proteïnstoff.

Das Kohlehydrat. Grössere Mengen des Kohlehydrats und der w. u. beschriebenen Proteïnstoffe wurden aus einem Präparate dargestellt, welches nach meiner Vorschrift von E. Merck in Darmstadt aus 100 kg Malz erhalten wurde (durch Ausziehen mit 70-procentigem, dann zweimal mit 45-procentigem Alkohol, Fällen mit starkem Alkohol und Auswaschen).

Das durch nochmalige Ausfällung gereinigte und getrocknete Kohlehydrat stellt ein schneeweisses, nicht süsses Pulver vor. Seine Lösung wird mit Jod nicht gefärbt und reducirt Fehling'sches Reagens erst nach dem Erhitzen mit Säuren; es dreht die Polarisationsebene stark nach links, nach der Inversion nach rechts. Es wird mit Bleizucker und Bleiessig nur aus sehr concentrirten Lösungen gefällt; mit Phosphorwolframsäure wird es aus concentrirter Lösung gefällt, giebt mit Tannin einen voluminösen Niederschlag und dialysirt nicht.

Um die bei der Inversion dieses Kohlehydrats entstehende Zuckerart kennen zu lernen, erhitzte ich 10 g von demselben mit verdünnter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wurde in bekannter Weise verarbeitet. Aus der weingeistigen Lösung der Inversionsproducte krystallisirte sehr leicht eine süssschmeckende Zuckerart, welche mit Phloroglucin und Salzsäure die Pentosereaction gab. Nach dem Schmelzpunkte ihres Osazons (ca. 153°) und nach ihrem Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = + 102.4^0$, konnte sie für Arabinose erklärt werden.

Demnach ist das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten constatirt.

Von Interesse ist, dass hier ein lösliches Pentosan vorliegt, während man, so viel ich weiss, die Pentosen bisher nur aus den Spaltungsproducten der unlöslichen Kohlehydrate isolirt hat.

Wahrscheinlich war es dieses Kohlehydrat, welches in sehr unreinem Zustande von Hirschfeld[1]) untersucht und für Diastase und zugleich für Landwehr's Thiergummi erklärt wurde. Wir wissen schon, dass es nicht Diastase ist. Was das Landwehr'sche Thiergummi ist, das wissen wir überhaupt nicht, weil Landwehr nur wenige Eigenschaften von seinen aus den Thiersäften erhaltenen Präparaten beschrieben und keine Spaltungen gemacht hat. Die einzige, für Thiergummi »charakteristische« Reaction mit Kupfersalzen wird thatsächlich vom Pentosan gegeben; sie gelingt aber auch mit manchen anderen Polysacchariden. Wenn wir eine Lösung des Pentosans mit einer kleinen Menge Kupfersalzlösung und dann mit Natronlauge versetzen, so bildet sich ein hellblauer Niederschlag, der sich im Ueberschusse von Natronlauge nicht löst und sich beim Kochen nicht schwärzt.

---

[1]) Pflüg. Arch. 39, 499.

Die Proteïnstoffe. Da das in Vorigem beschriebene Kohlehydrat nicht diastatisch wirksam war, so musste die wirksame Substanz sich in dem durch das Brücke'sche Reagens erzeugten Niederschlage befinden, was auch experimentell sich nachweisen liess. Es erschien daher angezeigt, die im Niederschlage befindliche Substanz näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde der mit jenem Reagens erhaltene Niederschlag ausgewaschen und mit Silbercarbonat und Wasser verrieben, um Quecksilber und Jod wegzuschaffen. Der freie Proteïnstoff ging, wenn auch nur schwer und unvollständig, in Lösung. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, aber das Schwefelsilber konnte nicht durch Filtration weggeschafft werden, das Filtrat blieb immer schwärzlich. Um die Lösung vollständig zu reinigen habe ich sie mit Alkohol versetzt, den Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und in Wasser gelöst. Der Proteïnstoff löste sich nur schwer und wieder unvollständig auf, die Lösung opalisirte und war grau gefärbt. Die in kleiner Menge erhaltene Flüssigkeit wirkte verzuckernd auf die lösliche Stärke und gab Proteïnreactionen (Millon-sche Reaction, Xanthoproteïnreaction) [1]).

Bemerkenswerth ist, dass dieser Proteïnstoff mit Bleizucker keine Fällung und mit Bleiessig nur eine Trübung gab. Man konnte demnach diese Reagentien zur Trennung des Proteïnstoffs vom Kohlehydrat nicht benutzen.

Zur Darstellung von grösseren Quantitäten dieses Proteïnstoffs konnte die oben beschriebene Methode, welche im Uebrigen einen Beweis der proteïnartigen Beschaffenheit von Diastase gebracht hat, nicht verwendet werden, weil sie zu grosse Schwierigkeiten darbietet und kein vollständig reines Präparat lieferte. Ich habe in Folge dessen eine Lösung des von Merck dargestellten Präparats, welches wir als Präparat A bezeichnen werden, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei sich, wie früher schon erwähnt ist, eine Proteïnsubstanz ausschied, und den Niederschlag sorgfältig ausgewaschen. Dieses Product wurde zu den weiter beschriebenen Spaltungen benutzt.

Die von mir erhaltenen ursprünglichen Präparate, welche ein Gemisch vom Kohlehydrat mit dem Proteïnstoff bildeten, waren fast vollständig, wenn auch schwer im Wasser löslich. Das Präparat A war aber nicht ganz löslich. Der unlösliche Theil stellte nach dem Auswaschen mit Wasser einen Proteïnstoff vor. Er quoll im Wasser sehr stark auf und äusserte in diesem Zustande diastatische Wirkung. Auch von diesem Proteïnstoff habe ich eine beträchtliche Menge für Spaltungsversuche gesammelt.

[1]) Die Trennung des Proteïnstoffes vom Kohlehydrat mittels Phosphorwolframsäure bietet noch grössere Schwierigkeiten.

Die beiden Proteïnstoffe, der lösliche und der unlösliche, können eine und dieselbe Substanz sein. Ich habe nämlich constatirt, dass der lösliche Proteïnstoff durch die Wirkung von Alkohol an seiner Löslichkeit stark einbüsst. Auch die von Anderen gemachten Beobachtungen weisen darauf hin, dass die diastatisch wirksame Substanz durch die Wirkung von Alkohol allmählich an der Löslichkeit einbüsst. Es ist sehr möglich, dass der unlösliche Proteïnstoff im Präparat A ein nur in dieser Beziehung veränderter löslicher Proteïnstoff ist, worauf auch die Darstellungsmethode hinweist. Beide wirken diastatisch, der unlösliche musste aber aus ersichtlichen Gründen weniger rein sein. Der Stickstoffgehalt des unlöslichen Proteïnstoffs betrug 15.3 pCt. und der des löslichen 16.2 pCt. Die vollständige Elementaranalyse schien zwecklos, weil die untersuchten Substanzen aschehaltig und demnach nicht vollständig rein waren. Dagegen habe ich die Producte untersucht, welche bei der Spaltung derselben mit Salzsäure entstehen.

Spaltung der Proteïnstoffe. Ca. 30 g vom unlöslichen Proteïnstoff wurden mit 20-procentiger Salzsäure nach der Methode von Hlasivetz und Habermann gespalten. In der erhaltenen Flüssigkeit konnte man als Spaltungsproducte Ammoniak, stickstoffhaltige Basen und Amidosäuren nachweisen. Von letzteren wurden Leucin und Tyrosin in Krystallen erhalten und durch ihr Aussehen unter dem Mikroskop und ihre Reactionen identificirt. Der Versuch, Arginin in Form seiner schwerlöslichen basischen Silberverbindung ($C_6H_{14}N_4O_2 . AgNO_3$) darzustellen, schlug fehl. Es wurde nur ein leicht lösliches Silberdoppelsalz erhalten.

Vom löslichen Proteïnstoff wurden 4 g mit 20-procentiger Salzsäure auf die gleiche Weise gespalten und in den Spaltungsproducten kleine Mengen von Ammoniak und organischen Basen und relativ grosse Mengen von den Amidosäuren gefunden. Leucin und Tyrosin sind in Krystallform isolirt und mit Sicherheit identificirt worden.

Was ist Diastase? Wie ich gezeigt habe, wird die wirksame Substanz meiner Diastasepräparate durch Brücke'sches Reagens gefällt. Aus dem Niederschlage vermochte ich nur Proteïnsubstanz zu isoliren. Ich habe ferner gezeigt, dass die wirksame Substanz meiner Präparate nicht dialysirbar war und durch Magnesiumsulfat ausgesalzen wurde. Hält man alle diese Beobachtungen zusammen, so muss man zu der Ansicht kommen, dass Diastase ein Proteïnstoff ist.

Man wird vielleicht noch einwenden, dass einem an und für sich unwirksamen Proteïnstoffe äusserst kleine Mengen des wirklichen Enzyms anhafteten. Wäre dem aber so, so würde doch dieses wirkliche Enzym durch Brücke'sches Reagens vollständig ausfällbar, durch Magnesiumsulfat aussalzbar, nicht dialysirbar, von

gleichem Verhalten gegen Weingeist wie der gefundene Proteïnstoff sein, mit einem Worte, es würde, wenn nicht derselbe, so doch ein dem von mir nachgewiesenen Proteïnstoffe sehr ähnlicher Körper sein. Sollten diese Gründe nicht überzeugend sein, so müssten wir mit Arthus[1]) zum Schlusse gelangen, dass Enzyme unfassbar sind, dass sie keine Stoffe, sondern nur Eigenschaften der Stoffe sind. Wenn dies aber von einem gewissen speculativen Standpunkte aus auch richtig sein könnte, so ist doch der beschriebene Proteïnstoff ein Träger der enzymotischen Kräfte, und wir können diesen Träger mit dem Namen »Diastase«, »Enzym«, bezeichnen.

Man hat oft gegen die Vermuthungen, dass Enzyme Proteïnstoffe sind, die Brücke'schen Erfahrungen als Beweis angeführt. Brücke hat nämlich gefunden, dass Enzyme sehr leicht an vielen entstehenden Niederschlägen anhaften und hat unter Benutzung dieser Eigenschaft enzymotisch wirksame Lösungen erhalten, die nur undeutliche Eiweissreactionen gaben. Um dieses Anhaften, ich will sagen Adsorption der Enzyme, zur Reindarstellung der Diastase zu benutzen, habe ich mit Diastase (Präparat A) und mit sorgfältig gereinigter Knochenkohle Versuche angestellt, und es hat sich erwiesen, dass immer nur ein Theil der Diastase adsorbirt wurde, die filtrirte Lösung war wirksam und gab Proteïnreactionen. Auch durch die Thonzelle geht Diastaselösung, wenn auch unvollständig, hindurch. Durch ausfallendes Calciumphosphat wird sie auch nur theilweise niedergeschlagen. Das Gleiche gilt für Pepsin, wie ich im Jahre 1893 im Drechsel'schen Laboratorium constatiren konnte. Daraus ersehen wir, dass Brücke bei seiner Darstellung des Pepsins viel Substanz verloren hat, und schliesslich, wie er es selbst gesteht[2]), äusserst verdünnte Lösungen unter den Händen hatte.

Wenn man ferner das Nichteintreten gewisser Proteïnreactionen in sehr verdünnten Enzymlösungen als Beweis gegen die Proteïnnatur der Enzyme angeführt hat, so ist dabei Folgendes zu beachten: Es ist kaum zweifelhaft, dass die hydrolytisch-spaltende Wirkung der Enzyme die empfindlichste Reaction derselben ist, sodass, wenn bei der fortschreitenden Verdünnung ihrer Lösungen alle anderen Reactionen versagen, diese Wirkung noch hervortritt. Es macht dann auf uns den Eindruck, als ob in der Lösung kein Proteïnstoff mehr, sondern nur ein Enzym enthalten sei. Im Folgenden ist ein überzeugender Beweis dafür beschrieben. Ich habe bei der Darstellung der Diastase ein Präparat dialysirt und dabei bemerkt, dass die dialysirte Flüssigkeit diastatisch wirkte, wahrscheinlich nur deshalb, weil unsichtbare Oeffnungen im Pergamentpapier vorhanden waren, und ich wollte mich überzeugen, ob viel Substanz auf diese Weise verloren gegangen

[1]) l. c. [2]) Sitzber. Wien. Akad. d. Wiss. 43, 602.

war. Die äussere Flüssigkeit gab aber keine Proteïnreactionen. Als ich jedoch ein halbes Liter dieser Flüssigkeit eindunstete, blieb ein Rückstand, der Proteïnreactionen gab. Also konnte die Proteïnsubstanz in dieser diastatisch wirkenden Flüssigkeit durch ihre gewöhnlichen Reactionen nicht nachgewiesen werden.

Schluss. Meine Untersuchung führt zum Schluss, dass Diastase ein Proteïnstoff ist. Die gleiche Ansicht ist schon früher von anderen Forschern ausgesprochen, aber experimentell nicht nachgewiesen worden. Bekanntlich betrachtet man auch andere Enzyme mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit als Proteïnstoffe. Wir müssen also nach unserem gegenwärtigen Wissen die Enzyme den Proteïnstoffen anreihen und in der Classification der Proteïngruppe ihnen Platz geben. Enzyme sind den Eiweissstoffen ähnlich, gehören zur Klasse der albuminoïden Substanzen und zwar als eine besondere Unterklasse[1].

Zürich. Laboratorium von Prof. Dr. Ernst Schulze.

410. M. Scholtz: Ueber Diacetyllutidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 2. October.)

Während ein Aldehyd der Pyridinreihe bisher noch nicht bekannt ist, sind die Ketone mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, doch ist die Zahl der bekannten Pyridylketone immer noch eine beschränkte, und in Folge der geringen Ausbeute, welche die bisher angewandten Darstellungsweisen liefern, sind sie immer noch schwer zugänglich geblieben. Die zuerst bekannt gewordenen Pyridylketone sind das α- und β-Phenylpyridylketon, welches Skraup und Cobenzl[2] bezw. Bernthsen und Mettegang[3] aus den entsprechenden Benzoylpicolinsäuren darstellten. 1889 begann Engler das Studium der Pyridylketone, wozu er durch die Aussicht veranlasst wurde, durch Reduction derselben zu Alkinen zu gelangen, die nahe Beziehungen zu in der Natur vorkommenden Alkaloïden hätten, und zwar bediente er sich, da die Ketonisirung des Pyridins mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts nicht zum Ziele führte, der Destillation der Calciumsalze der Pyridincarbonsäuren mit den Calciumsalzen der Fettsäuren. Auf diese Weise gelang es ihm, das β-Methyl-

[1]) Vergl. A. Wróblewski. Zur Classification der Proteïnstoffe. Centrbl. f. Physiol. 1897, 306.

[2]) Monatshefte 4, 436 u. 479. [3]) Diese Berichte 20, 1208.

pyridylketon[1]), das α-Methylpyridylketon[2]), das α-Aethylpyridylketon[2]), dessen Reductionsproduct anfangs für identisch mit dem von Ladenburg und Adam[3]) untersuchten Pseudoconhydrin gehalten wurde, das α-Propylpyridylketon[4]), das β-Aethylpyridylketon[5]) und das β-Propylpyridylketon[6]) darzustellen. Sodann wurde 1892 von Knudsen[7]) durch Oxydation des α-Pikolyl-β-Methylalkins das α-Pikolyl-β-Methylketon gewonnen.

Alle diese Darstellungsweisen gingen von dem schon vorgebildeten Pyridinring aus und erzeugten die Ketone nach bekannten Methoden. In dem letzten Heft der Annalen beschreibt nun Claisen[8]) die Ueberführung des Methenylbisacetylacetons in Diacetyllutidin. Da ich zur Zeit mit der Untersuchung der Reductionsproducte dieses Körpers beschäftigt bin, den ich auf anderem Wege erhielt, so will ich über meine bisherigen Beobachtungen vorläufig nachstehende Mittheilungen machen.

Paal und Strassner[9]) haben 1887 durch die Synthese des αα'-Diphenylpyridins aus Diphenacylessigsäure gezeigt, dass 1.5-Diketone durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate übergeführt werden können. Neuerdings hat auch Knoevenagel[10]) bei seiner Untersuchung der 1.5-Diketone solche Condensationen ausgeführt. Knoevenagel zeigte ferner, dass die Condensation von Ketoverbindungen mit Aldehyden zu 1.5-Diketonen durch sehr geringe Mengen von primären und secundären Aminen bewirkt wird.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung eines Pyridindiketons wählte ich das Acetylaceton, welches sich unter dem Einfluss einer sehr geringen Menge Piperidin sehr leicht mit Formaldehyd condensirt. Es wurde hierbei in der Weise vorgegangen, dass 50 g Acetylaceton mit 20 g 40-procentiger Formaldehydlösung gemischt und in Eiskühlung mit wenigen Tropfen Piperidin versetzt wurden. Nach wenigen Stunden hat sich die anfangs homogene Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt, deren untere das Condensationsproduct darstellt, während die obere aus Wasser besteht.

Das Condensationsproduct, Methylendiacetylaceton:

$$\begin{array}{c} CH_3\,.\,CO\,.\,CH\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_3\,.\,CO\,.\,CH\,.\,CO\,.\,CH_3 \end{array}$$

stellt eine syrupdicke, wasserhelle Flüssigkeit dar. Diese wird von der wässerigen Schicht getrennt, mit dem gleichen Volumen Alkohol

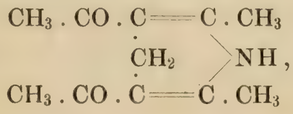
[1]) Diese Berichte 22, 597.
[2]) Diese Berichte 24, 2530.
[3]) Diese Berichte 24, 1671.
[4]) Diese Berichte 24, 2536.
[5]) Diese Berichte 24, 2539.
[6]) Diese Berichte 24, 2541.
[7]) Diese Berichte 25, 2988.
[8]) Ann. der Chemie 297, 71.
[9]) Diese Berichte 20, 2756.
[10]) Ann. der Chemie 281, 25.

versetzt und unter Eiskühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Schon während des Einleitens scheiden sich gelbe Krystalle ab, die sich bei mehrstündigem Stehen der Mischung noch bedeutend vermehren. Krystallisirt man dieselben aus Alkohol um, in welchem sie in der Wärme sehr leicht löslich sind, so erhält man centimeterlange, sternförmig zusammenstehende, sehr zarte, gelbe Nadeln, die bei 198° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$.

	Procente:	C 68.3, H 7.7.
Gef.	»	» 68.5, » 7.9.

Demnach ist, wie zu erwarten war, Dihydrodiacetyllutidin:



entstanden.

Die Verbindung giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine schön orangerothe Lösung, die auf Zusatz von Wasser wieder rein gelb wird. In Wasser ist sie viel schwerer löslich, als in Alkohol, doch lässt sie sich auch aus diesem umkrystallisiren. Verdünnte Salzsäure löst sie erst beim Erwärmen, concentrirte Salzsäure auch in der Kälte zu einer rothen Flüssigkeit. Geschieht das Einleiten von Ammoniak ohne Kühlung, so erwärmt sich das Gemisch bis zum Sieden und erstarrt dann plötzlich zu einem Krystallbrei. Leitet man Ammoniak in die ätherische Lösung des Methylendiacetylacetons, so verursachen schon die ersten Blasen eine milchige Trübung, später scheidet sich ein Oel ab, das im Laufe einiger Stunden erstarrt.

Die Ueberführung des Diacetyldihydrolutidins in Diacetyllutidin geschah nach Hantzsch durch Oxydation mit salpetriger Säure. Das Diacetyldihydrolutidin wird mit dem gleichen Gewicht Alkohol versetzt und unter Kühlung mit Eiswasser salpetrige Säure eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich bis auf 30°, während sich das Diacetyldihydrolutidin allmählich in eine weisse Krystallmasse verwandelt, welche das salpetersaure Salz des Diacetyllutidins darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2 . HNO_3$.

	Procente:	C 51.9, H 5.5.
Gef.	»	» 52.0, » 5.7.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, etwas weniger in Alkohol, aus dem es sich gut umkrystallisiren lässt und dann in compacten Krystallen erhalten wird. Bei 117° schmilzt es, indem es sich unter lebhaftem Aufschäumen zersetzt. Wird die concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit Kalihydrat versetzt, so scheidet sich ein farbloses Oel ab, das alsbald erstarrt. Das so gewonnene Diacetyllutidin erhält man, aus Aether umkrystallisirt, in grossen farblosen Tafeln, die bei 72° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$.
Procente: C 69.1, H 6.7, N 7.3.
Gef. » » 69.2, » 7.0, » 7.5.

Die salzsaure Lösung der Base, mit Platinchlorid versetzt, scheidet erst nach einiger Zeit ein aus stäbchenförmigen Krystallen bestehendes Platinsalz aus. Dasselbe schmilzt bei 179° und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$.
Procente: Pt 23.43, C 32.0, H 3.8.
Gef. » » 23.47, » 31.9, » 4.1.

Das Goldsalz fällt sofort in Prismen aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser tritt theilweise Zersetzung ein; aus verdünnter Salzsäure lässt es sich aber gut umkrystallisiren und bildet dann centimeterlange Nadeln, die bei 167° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2 . HCl) . AuCl_3$.
Procente: Au 37.0.
Gef. » » 36.9.

Das pikrinsaure Diacetyllutidin bildet lange gelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2 . C_6H_3N_3O_7$.
Procente: C 48.5, H 3.8.
Gef. » » 48.4, » 4.1.

Die Diketonnatur des Diacetyllutidins wird dadurch bewiesen, dass sich dasselbe sowohl mit ein, wie mit zwei Molekülen Phenylhydrazin verbindet. Zwar sind die freien Phenylhydrazone ölig, doch bilden sie gut krystallisirende Salze.

Wird die Base (1 Mol.) in wenig Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin (2 Mol.) versetzt, so wird das Phenylhydrazon durch Wasser als Oel abgeschieden, das bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Schüttelt man aber das Gemisch mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich das Diphenylhydrazon des salzsauren Diacetyllutidins in Nadeln ab, die sich aus Alkohol gut umkrystallisiren lassen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N(N_2H . C_6H_5)_2 . HCl$.
Procente: C 67.7, H 6.3.
Gef. » » 67.4, » 6.5.

Aus dem oben beschriebenen salpetersauren Diacetyllutidin kann man sowohl das salpetersaure Mono-, wie das Diphenylhydrazon direct erhalten. Lässt man molekulare Mengen der salpetersauren Base und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so scheiden sich im Laufe einiger Stunden gelbe Nadeln vom Schmp. 180° ab, die salpetersaures Diacetyllutidin-Monophenylhydrazon darstellen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO(N_2H . C_6H_5) . HNO_3$.
Procente: C 59.2, H 5.8.
Gef. » » 58.9, » 6.0.

Versetzt man hingegen ein Molekül der salpetersauren Base, in wenig Alkohol gelöst, mit zwei Molekülen Phenylhydrazin, so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Das entstandene Product ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich Eisessig, aus dem es in sehr feinen, gelben Nadeln erhalten wird, die bei 232° schmelzen. Wie die Analyse ergiebt, ist die Verbindung durch Zusammentritt von einem Molekül salpetersaurem Diacetyllutidin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin entstanden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N(N_2HC_6H_5)_2 . HNO_3$.

	Procente:	C 63.6,	H 6.0.
Gef.	»	» 63.8,	» 6.2.

---

411. E. Winterstein: Ueber einen phosphorhaltigen Pflanzenbestandtheil, welcher bei der Spaltung Inosit liefert.

(Eingegangen am 8. October.)

Von E. Schulze und mir[1]) ist ein phosphorhaltiger Bestandtheil[2]) der Pflanzensamen beschrieben worden, welcher neben Eiweissstoffen in Lösung geht, wenn man die Pflanzensamen mit 10-procentiger Kochsalzlösung behandelt; aus der Lösung kann er in der von uns angegebenen Weise isolirt werden. Dieser Pflanzenbestandtheil kann nach seinem Verhalten als das Calcium-Magnesiumsalz einer gepaarten Phosphorsäure betrachtet werden. Im Einverständniss mit Prof. E. Schulze suchte ich festzustellen, welche organische Substanz in vorliegendem Körper mit Phosphorsäure verbunden ist. Da die organische Substanz nur einen geringen Theil des phosphorhaltigen Körpers ausmacht, und da ferner die Darstellung einer grösseren Menge desselben durch Extraction mit 10-procentiger Kochsalzlösung etc. ausserordentlich langwierig und zeitraubend ist, so suchte ich zunächst ein Verfahren auszuarbeiten, welches eine möglichst vollständige Extraction aus den Pflanzensamen und eine schnelle Gewinnung der fraglichen Substanz ermöglicht. Ueber dieses Verfahren theile ich in aller Kürze Folgendes mit: Die zuvor entfetteten und feingepulverten Samen von Sinapis nigra[3]) wurden zu je

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **22**, 90.

[2]) Dieser Körper ist zuerst von W. Palladin beobachtet worden (Zeitschr. f. Biologie **1894**, S. 191.). Palladin überliess ihn uns zur näheren Untersuchung.

[3]) Der phosphorhaltige Körper findet sich nach Palladin in verschiedenen Samen; für die Isolirung eignen sich die Samen des schwarzen Senfes gut, weil dieselben reich daran sind.

500 g in einem hohen Cylinder mit 120—150 ccm Eisessig und 4 Litern Wasser übergossen; das Gemisch 2 Tage bei Zimmertemperatur unter öfterem Durchrühren stehen gelassen, der syrupöse, braune Extract vom Ungelösten abgegossen und der Rückstand möglichst vollständig ausgepresst. Letzterer wurde dann in gleicher Weise nochmals behandelt. Die vereinigten Extracte wurden zum Sieden erhitzt, die dabei erfolgte Ausscheidung von Eiweissstoffen nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht; dabei entsteht ein Niederschlag, welcher sich beim Kochen beträchtlich vermehrt. Denselben sammelte ich nun auf einem Heisswassertrichter und wusch so lange mit heissem Wasser aus, bis das Waschwasser neutral reagirte; den weissen voluminösen Niederschlag verrieb ich mit einer grösseren Menge Eisessig, verdünnte den Brei mit soviel Wasser, dass die Flüssigkeit circa 4—5 pCt. Essigsäure enthielt, filtrirte vom Ungelösten ab und schied den in Lösung gegangenen Stoff durch Zusatz von Ammoniak und Kochen der Flüssigkeit wieder aus. Derselbe wurde nun durch Auswaschen auf einem Heisswassertrichter von dem grössten Theil des Ammoniaks befreit, darauf in einem hohen Cylinder durch Decantation solange ausgewaschen, bis Nessler's Reagens keine Ammoniakreaction mehr gab; die hinterbliebene weisse Masse sammelte ich auf ein Filter und wusch mit Alkohol und Aether aus. Das so erhaltene Product bildete eine amorphe, weisse, erdige Masse, welche sich in verdünnter Essigsäure vollständig auflöst und aus dieser Lösung beim Kochen zum Theil, auf Zusatz von Ammoniak zur heissen Lösung aber vollständig sich ausscheidet. Anfänglich versuchte ich diese Calcium-Magnesiumverbindung direct durch Säuren zu spalten und erhielt dabei zwar ein krystallinisches Product, doch war die Ausbeute sehr gering. Ein besseres Resultat erhielt ich, als ich zunächst das Calcium mit Oxalsäure wegschaffte. 50 g der phosphorhaltigen Substanz verrieb ich mit ungefähr 50 g Eisessig, verdünnte das Gemisch mit mehreren Litern Wasser und versetzte die Lösung mit Oxalsäure im geringen Ueberschuss. Die vom Calciumoxalat getrennte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und von der beim Eindampfen entstandenen Ausscheidung abfiltrirt. Diese Flüssigkeit goss ich unter Umrühren in absoluten Alkohol ein; dabei entstand eine zähe klebrige Masse, welche sich allmählich zusammenballte; dieselbe löste ich wieder in Wasser, wobei nicht alles in Lösung ging; das bis zur Syrupconsistenz eingedampfte Filtrat fällte ich abermals mit absolutem Alkohol und wiederholte diese Operationen so oft, bis die durch Alkohol entstandene Fällung sich nahezu vollständig im Wasser auflöste. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuum bildet dieselbe eine weisse, amorphe, pulverige Masse; sie enthält 42.24 pCt. P_2O_5.

und 12.97 pCt. MgO. Es dürfte die erhaltene Substanz wohl als ein Magnesiumsalz der gepaarten Phosphorsäure anzusehen sein. Versuche, die freie Säure zu isoliren, blieben bis jetzt resultatlos; ich habe daher jenes Magnesiumsalz für die Spaltungsversuche verwendet. 5 g desselben wurden mit 25 g rauchender Salzsäure im Rohr auf 130—140° circa 30 Stunden erhitzt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen nur geringen Druck, der Röhreninhalt repräsentirte eine braune Flüssigkeit, mit geringer Menge kohliger Abscheidung. Diese Flüssigkeit wurde einige Male, behufs Entfernung von Salzsäure, mit Wasser eingedampft, die saure syrupöse Lösung alsdann mit absolutem Alkohol gefällt, und die Fällung einige Male aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Das so gewonnene Product krystallisirte in weissen, kleinen, glänzenden Nadeln, welche sich bei der Untersuchung als Inosit erwiesen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen, welche gut auf die Formel $C_6H_{12}O_6$ stimmen:

Analyse:	Ber. Procente:	C 40.00,	H 6.66.
	Gef. »	» 40.23, 39.96,	» 6.68, 6.66.
	Mittel »	» 40.09.	» 6.67.

Die Krystalle schmolzen bei 217°, während für Inosit der Schmelzpunkt 218° angegeben ist[1]). Das in bekannter Weise dargestellte Acetylderivat schmolz bei 211°, den gleichen Schmelzpunkt besitzt auch das Inosithexaacetat. Als ich einige Krystalle des erhaltenen Spaltungsproductes mit etwas Salpetersäure eindampfte und darauf unter Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium wieder zur Trockne verdampfte, erhielt ich eine schön roth gefärbte Masse; dieselbe Reaction giebt nach Scheerer[2]) auch der Inosit. Die Ausbeute an Inosit berechnet sich auf ungefähr 60 pCt. derjenigen Menge, welche erhalten werden muss, wenn man annimmt, dass der organische Rest des obenerwähnten phosphorhaltigen Körpers nur Inosit ist.

Man kann indessen nicht annehmen, dass der phosphorhaltige Bestandtheil der Pflanzensamen, welcher als Material für die Darstellung des Inosits diente, das Calcium-Magnesium-Salz einer Inositphosphorsäure ist, in welcher auf 1 Molekül Inosit 1 Molekül Phosphorsäure kommt, denn die Phosphorsäure-Menge, welche beim Verbrennen jenes phosphorhaltigen Körpers mit Soda und Salpeter resultirte, war weit grösser, als jener Annahme entspricht[3]). Es lässt

[1]) Vergl. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, Bd. I.

[2]) Eben daselbst, Bd. I.

[3]) Dies gilt nicht nur für das in der oben beschriebenen Weise gewonnene Präparat, sondern auch für Präparate, welche nach dem früher benutzten Verfahren (vergl. Zeitschr. f. physiol. Chemie, **22**, 90) dargestellt waren.

sich daher über die Constitution jenes phosphorhaltigen Körpers zur Zeit nichts sagen. Zur Entscheidung der Frage, ob das Ausgangsmaterial ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge war, sind Versuche im Gange.

Zürich. Laboratorium von Prof. E. Schulze.

---

412. Hugo Schiff: Ueber Furfurobenzidin.

(Eingegangen am 12. October.)

In einer im 14. Heft der diesjährigen Berichte (30, 2012) befindlichen Note über Einwirkung von Furfurol auf *p*-Diamine, beschreibt Hr. R. Ehrhardt auch ein Toluidinderivat des Furfurols, welches sich bei directer Einwirkung beider Körper, zuerst bei 100°, dann bei 180° unter heftiger Reaction bildet. Der Autor hat dafür die Zusammensetzung $(CH_3 . C_6H_3 . N : C_5H_4O)_2$ und den Schmelzpunkt 188—189° gefunden; er hat aber übersehen, dass ich bereits 1890 (Ann. d. Chem. 258, 378) eine gleich zusammengesetzte Verbindung bei Anwendung alkoholischer Lösungen, bei mittlerer Temperatur und ohne heftige Reaction erhalten habe. Sie bildet ebenfalls goldgelbe Blättchen und schmilzt bei 192°.

	Ehrhardt	Schiff u. Vanni	Berechnet
C	78.19	78.10	78.26.
H	5.74	5.54	5.43.

In ähnlicher Weise (stürmische Reaction bei 100°, dann im Oelbad bis 160°) hat Hr. Ehrhardt eine Benzidinverbindung des Furfurols erhalten, welche bei 231—232° schmilzt, welche er aber nicht analysirt hat. In diesem Falle erinnert der Autor auch an eine Verbindung, welche ich »vor einigen Jahren« (diese Berichte 1878) erhalten und auch analysirt habe. Diese Verbindung schmilzt weit höher, sie verhält sich in alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder mit Eisenchlorid verschieden von der eben beschriebenen und daraufhin gelangt der Autor zu dem sonderbaren Schluss, dass

> »H. Schiff die reine Furfurolverbindung aus Benzidin und Furfurol nicht in Händen gehabt habe, wie dies auch aus seiner Analyse hervorgeht, die auf die Formel $C_{22}H_{16}N_2O_2$ nicht stimmt«.

Der Autor führt auch die ausführlichere Mittheilung (Ann. d. Chem. 201 355) an. Es ist mir aber sehr zweifelhaft, ob er sie auch wirk-

lich in Händen gehabt hat; denn in diesem Falle würde er doch auf Seite 361 gefunden haben:

»Furfurobenzidin krystallisirt aus Benzol in kleinen hellgelben Nadeln von der Zusammensetzung $(.C_6H_4.N:C_5H_4O)_2$.

Gef. Procente:	C 77.41, 77.35,	H 4.95, 5.02.
Ber. »	» 77.64,	» 4.71.«

Auch die Umwandlung durch Salzsäure und die Bildung von leicht zersetzbaren Chlorhydraten von Farbstoffbasen ist bereits damals besprochen worden. Später bin ich hierauf in einer zweiten Abhandlung (Ann. d. Chem. **239**, 349; 1887) zurückgekommen, die Hrn. Ehrhardt ebenfalls unbekannt geblieben zu sein scheint.

Es wäre doch recht sehr zu wünschen, dass namentlich da, wo Verschiedenheiten in den experimentellen Ergebnissen vorliegen oder vermuthet werden, die Originalangaben nicht nur literarisch angeführt, sondern auch wirklich verglichen würden. Behauptungen, wie sie hier Hr. Ehrhardt aufgestellt hat, könnten dann doch leicht vermieden werden.

413. C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XIV. Das Anilin und die Bromfettsäureester.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

(Eingegangen am 11. October.)

Bei den Umsetzungen der α-Bromfettsäureäthylester mit den Natriumverbindungen des Malon- und Acetessigesters, sowie von deren Alkylsubstitutionsproducten war, wie meine früheren Mittheilungen[1]) ersehen liessen, deutlich der Einfluss der Alkylgruppen auf die Art und auf den quantitativen Verlauf der Verkettung ersichtlich. Dort, wo die Bildung der Kohlenstoffketten auf Schwierigkeiten stiess, war stets mit Zugrundelegung des Tetraëderachsenwinkels Collision der im Sinne meiner dynamischen Hypothese „Kritischen" Positionen 1 : 5 und 1 : 6 nachweisbar. Es interessirte mich nun weiterhin zu erfahren, ob ähnliche Beziehungen sich auch für die Bildung von Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten würden nachweisen lassen. Ich wählte für die Versuche in erster Linie das Anilin und seine Sub-

[1]) Diese Berichte **29**, 972, 979, 982.

stitutionsproducte aus und combinirte die Basen mit den α-Bromfettsäureestern im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_5\,.\,NH_2 + Br\,.\,\overset{a}{\underset{b}{C}}\,.\,CO\,.\,OC_2H_5 = C_6H_5\,.\,NH_3\,.\,Br$$

$$+ C_6H_5.NH\,.\,\overset{a}{\underset{b}{C}}\,.\,CO\,.\,OC_2H_5.$$

Die quantitative Aufarbeitung erfolgte in der Weise, dass das gebildete Bromhydrat — wo nicht anders angegeben — durch Aether isolirt, getrocknet und analysirt wurde. Aus den erhaltenen Zahlen wurden die Procente der Umsetzung ermittelt. Um die in mehreren Fällen zu Tage tretenden Verkettungsanomalien zu constatiren, wurde jedesmal auch der Schmelz- bezw. Dissociations-Punkt des Bromhydrates bestimmt und mit dem des reinen, aus der Base und Bromwasserstoff in ätherischer Lösung hergestellten Salzes verglichen; ferner wurde das ätherische Filtrat des bei der Verkettung entstandenen Bromhydrats durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff auf seinen Gehalt an nicht umgesetzter Base geprüft. Hierdurch, sowie durch eine besondere, später mitzutheilende Versuchsreihe wurde zugleich controllirt, dass nicht etwa ein Theil der angewendeten Base zur Bildung der folgenden Producte:

$$Br\,.\,\overset{a}{\underset{b}{C}}\,.\,CO\,.\,O\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \text{ und } C_6H_5\,.\,NH\,.\,\overset{a}{\underset{b}{C}}\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5$$

verbraucht worden war.

Weiterhin wurden noch die erhaltenen Verkettungsproducte einer systematischen fractionirten Destillation unterworfen. Dabei resultirten Tabellen bezw. Fractionscurven, welche den früher mitgetheilten der Kohlenstoffverkettungen[1]) ganz analog sind. Auf die hieraus sich ergebenden Schlüsse werde ich später zu sprechen kommen. Nur so viel sei schon hier erwähnt, dass der Einfluss der Verzweigungen im Alkyl (Bromisobutter- und Bromisovalerian-Ester) in ganz derselben Weise bei den Kohlenstoff-Stickstoffketten zu Tage tritt, wie dies früher für die reinen Kohlenstoffsynthesen erkannt worden war.

Die Ingredientien wurden ohne Lösungsmittel in Reaction gebracht.

Anilin + α-Brompropionsäureäthylester.

1. 4.65 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 100°. Nach 5 Minuten Beginn der Salzabscheidung. Erhalten 4.14 g Bromhydrat

[1]) Diese Berichte 29, 983 ff.

(Theorie 4.35 g) vom Schmp. 271—272° (reines Salz 280°), Zersetzungspunkt: 142° (rein: 191°). Bromgehalt nach Volhard: 46.0 pCt. (Theorie 46.0). Chlorhydrat im Filtrat: 0.2 g (ber. 0.32 g).

Procente der Umsetzung: **95.17**.

2. 18.6 g Base; 18.1 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 16.4 g Bromhydrat (Theorie 17.4 g) vom Schmp. 279—280°. Bromgehalt: 45.3 pCt.

Procente der Umsetzung: **93.97**.

Anilin + α-Brombuttersäureäthylester.

3. 18.6 g Base; 19.5 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 14.95 g Bromhydrat (Theorie 17.4 g) vom Schmp. 279—280°. Bromgehalt: 46.03 pCt.

Procente der Umsetzung: **85.92**.

Anilin + α-Bromisobuttersäureäthylester.

4a. 18.6 g Base; 19.5 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 11.4 g Bromhydrat (Theorie 17.4 g) vom Schmp. 278—279°. Bromgehalt: 45.33 pCt.

Procente der Umsetzung: **65.52**.

4b. 4.65 g Base; 4.87 g Ester, wie sub. 1. Erhalten 1.23 g. Bromhydrat (Theorie 4.35 g) mit 46.1 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: **28.88**.

Anilin und α-Bromisovaleriansäureäthylester.

5. 18.6 g Base; 20.9 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 4.05 g Bromhydrat (Theorie 17.49) vom Schmp. 279°. Bromgehalt 45.80 pCt.

Procente der Umsetzung: **23.27**.

Anilin und α-Bromphenylessigsäureäthylester
(Sdp. 163—165° bei 53 mm) [1]).

6. 4.65 g Base; 6.08 g Ester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten 2.95 g Bromhydrat mit 45.72 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: **67.82**.

Aus dem ätherischen Filtrat des Bromhydrats krystallisirte beim Einengen ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin farblose, sternförmig angeordnete Nädelchen vom Schmp. 85° darstellte. Nach der Analyse liegt das normale Verkettungsproduct:

$$C_6H_5 . NH . CH(C_6H_5) . CO . O . C_2H_5,$$

Phenylanilinoessigsäureäthylester,

vor, welcher von O. Stöckenius [2]) aus der Säure mittels Alkohol und Salzsäure dargestellt worden ist.

---

[1]) Bromgehalt: 32.85 pCt. (ber. 32.92 pCt.).

[2]) Jahresbericht f. Chemie 1878, 778.

Analyse: Ber. Procente: C 75.29, H 6.66.
Gef. » » 75.38, » 6.82.

7. Um die Ausbeutecurven zu erhalten, veranlasste ich Hrn. stud. J. Konzewitsch zu folgenden Versuchen.

Je 37.2 g Anilin wurden mit 36.5 g Brompropion- (A), 39 g Brombutter- (B) und Bromisobutter- (C) und 41.8 g Bromisovalerian-Säureäthylester (D) 8 Stunden auf 180° erhitzt. Die Menge des Anilinbromhydrats (Theorie 34.8 g) betrug bei:

A 34.08 g, B 33.6 g, C 30.5 g, D 25.0 g,
Procente der Umsetzung: A 97.64, B 96.55, C 87.64, D 71.55.

Die einzelnen Fractionen der zweiten Rectification unter Luftdruck sind in der Tabelle I aufgeführt.

Zum Vergleich mit dem später zu besprechenden *o*-Toluidin musste noch dieselbe Umsetzung bei 130—135° durchgeführt werden. Sie ergab Bromhydrat:

A 34.43 g, B 31.66 g, C 23.55 g, D 9.77 g.
Procente der Umsetzung: A 96.33, B 90.83, C 67.77, D 28.17.

Die Fractionen sind in der Tabelle II aufgeführt unter Weglassung der Vorläufe, welche von 150—180° aus folgenden Mengen bestanden:

A 0.53 g, B 1.43 g, C 4.1 g, D 13.68 g.

	I				II			
Temperatur	A	B	C	D	A	B	C	D
180—185	0.6 g (180—200)	1.6 g (180—200)	1.0 g (180—200)	5.3	—	0.74	1.95	9.20
185—190				5.2	—	0.24	2.15	3.97
190—195				2.5	—	1.77	4.01	4.64
195—200				1.2	0.2	0.15	5.12	2.13
200—205	1.0 g (200—240)	0.8 g (200—240)	1.3	1.6	0.08	0.22	0.98	2.41
205—210			1.6	1.6	0.12	0.54	6.66	3.23
210—215			1.2	1.7	0.12	0.32	2.09	2.90
215—220			1.6	1.2	0.24	0.15	1.79	8.57
220—225			0.9	1.0	0.70	0.45	2.02	1.05
225—230			1.4	0.8	0.55	0.35	3.79	1.16
230—235			1.2	1.0	—	0.31	1.24	0.77
235—240			1.6	1.2	—	0.58	1.03	0.40
240—245	0.8	0.8	1.7	0.7	0.11	0.35	0.22	0.42
245—250	1.0	0.9	1.8	0.4	0.69	0.74	1.10	0.11
250—255	2.6	1.2	1.8	0.2	2.33	0.55	0.60	0.07
255—260	20.6	0.8	1.8	0.5	22.97	3.28	0.80	—
260—265	1.8	1.0	11.2	0.6	3.90	6.55	1.22	0.06
265—270	—	4.1	4.3	1.6	0.91	13.65	1.85	0.03
270—275	—	19.0	1.3	2.6	—	2.40	0.43	0.03
275—280	—	4.3	1.3	7.7	—	0.88	0.19	0.10
280—285	—	1.1	—	0.8	—	1.38	1.15	0.15
285—290	—	—	—	0.8	—	0.18	—	0.97
Rückstand:	1.8	1.5	1.0	1.1	2.9	3.00	3.34	4.22

Deutlicher, als die Tabelle zeigen die Diagramme I und II den Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Ueberwindung der Verkettungsschwierigkeiten. Im Diagramm I (130—135°) treten C (Isobutyryl-) und D (Isovaleryl-Combination) hauptsächlich in den Siedeintervallen der Ausgangsmaterialien, im Diagramm II (180°) aber genau entsprechend der grösseren Ausbeute an Bromhydrat des Anilins innerhalb der Siedegrenzen der Verkettungsproducte zu Tage. Die Bildung ungesättigter Ester: Methakryl- und Dimethylakryl-Säureester findet nicht statt. Das Diagramm II erinnert entschieden an das früher für Malonester[1]) wiedergegebene und wird später mit den für *o*- und *p*-Toluidin eruirten zu vergleichen sein.

Bei dieser Gelegenheit wurde der α-Anilinobuttersäureäthylester



Fig. 1

(Colonne II. Fract. 270—275°), welcher bisher[2]) nur als Oel bekannt war, in der Form farbloser, bei 26° schmelzender Krystalle erhalten.

---

[1]) Diese Berichte **29**, 983. [2]) Diese Berichte **22**, 1794; **25**, 2035.

Zum Verständniss der Kolonne III muss erwähnt werden, dass früher[1]) nachgewiesen worden war, dass sich hier nebeneinander die beiden Ester

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_5 . NH . \dot{C} . CO . O . C_2H_5 \\ CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_5 . NH . CH_2 . \dot{C} . CO . O . C_2H_5. \\ H \end{array}$$

bilden.

Die Fraction 275—280° der Colonne IV enthielt den α-Anilinoisovaleriansäureäthylester als farbloses Oel.

Ber. Procente: C 70.58, H 8.59.
Ber. » » 70.71, » 8.61.

Die Verseifung mittels Kali führte zu der von M. E. Duvillier[2]) aus Anilin und α-Bromisovaleriansäure, von L. Lettenmeyer[3]) aus Anilin, Isobutylaldehyd und Blausäure dargestellten α-Anilinoisovaleriansäure, Schmp. 137—138°.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . NH . CH . COOH \\ CH_3 . \dot{C}H . CH_3 \end{array}$$

Ber. Procente: N 7.26.
Gef. » » 7.32.

Aus den vorstehenden quantitativen Versuchen 1—7 ergiebt sich, was die Curven besonders deutlich im Vergleich mit den für Malonester[4]) und für Acetessigester[5]) ersehen lassen, dass das Anilin dem ersteren Ester näher steht, wie ja schon der symmetrische Bau beider Gebilde erwarten lässt. Aus den Versuchen 1 und 6 geht ferner hervor, dass das Gebilde I (CH_3) für die Verkettung günstiger, als das Gebilde II (C_6H_5) ist:

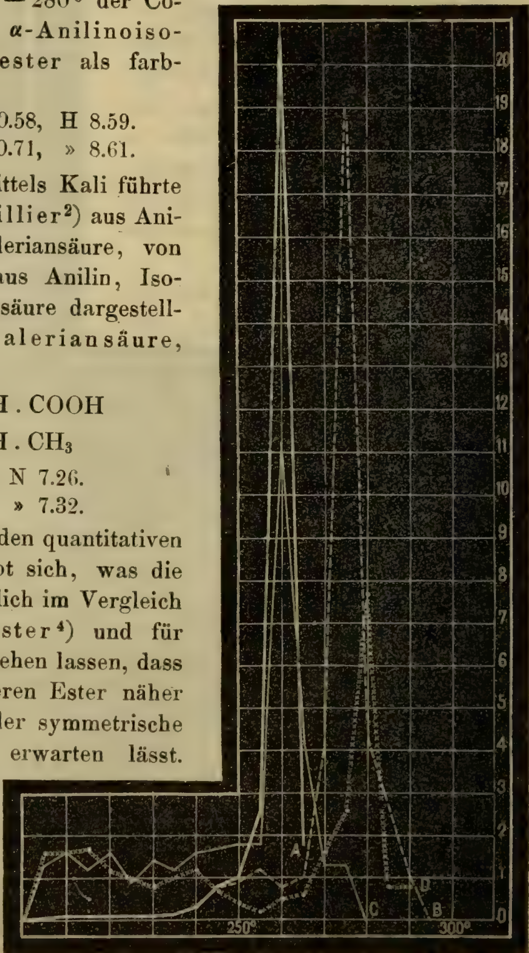


Fig. 2

[1]) loc. cit. 25, 2326.
[2]) Ann. chim. phys. [5] 21, 445.
[3]) Diese Berichte 25, 2040.
[4]) loc. cit. 29, 983.
[5]) loc. cit. 984.

$$\text{I. } C_6H_5 . \dot{N}H + \dot{C}H(CH_3) . CO . O . C_2H_5 \qquad \text{II. } C_6H_5 . \dot{N}H + \dot{C}H(C_6H_5) . CO . O . C_2H_5$$

95.2 pCt. — 67.8 pCt.

Die schon früher beobachtete und hier aufs Neue zu Tage getretene Analogie des Anilins mit dem Malonsäureester veranlasste mich, auch der Bildung von Disubstitutionsproducten meine Aufmerksamkeit zu schenken.

War die Analogie des Anilins mit dem Malonester eine vollständige, so musste neben der normalen Hauptumsetzung mit Bromessigsäureäthylester noch ein zweiter Process sich abspielen [1]):

$$3\ C_6H_5 . NH_2 + 2\ Br . CH_2 . CO . OC_2H_5$$
$$= 2\ C_6H_5 . NH_3Br + C_6H_5 . N < \begin{matrix} CH_2 . CO . OC_2H_5 \\ CH_2 . CO . OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Dies ist in der That der Fall.

Aus 55.8 g Anilin und 50.1 g Bromessigsäureäthylester wurden nach achtstündigem Erhitzen auf 165—170° aus dem ätherischen Filtrat des Anilinbromhydrats ein schweres, gelbes, dickflüssiges Oel gewonnen, dessen Menge 75.45 g betrug. Bei der Destillation unter 20 mm ergab sich ein Rückstand (4.65 g) und ein Dampfverlust von 8.78 g. Die einzelnen Fractionen zeigten folgendes Bild:

I.	—130°:	0.65 g	VII.	180—200°:	7.08 g
II.	130—140°:	0.90 »	VIII.	200—220°:	6.70 »
III.	140—150°:	1.99 »	IX.	220—240°:	6.15 »
IV.	150—160°:	3.97 »	X.	240—260°:	4.75 »
V.	160—170°:	8.85 »	XI.	260—265°:	10.53 »
VI.	170—180°:	10.45 »			

Aus den in den Fractionen III, IV und V fest gewordenen Antheilen liess sich leicht der Anilinoessigsäureäthylester, Schmp. 56—58°, isoliren. Auch die XI. Fraction wurde sofort fest, während VI, VII und VIII ölig blieben. In ihnen sollte der zweibasische Ester enthalten sein. Dieser wurde als weingelbes Oel bei der Rectification unter 15 mm mit dem Siedeintervall 195—200° isolirt.

Anilinodiessigsäureäthylester, $C_6H_5 . N < \begin{matrix} CH_2 . CO . OC_2H_5 \\ CH_2 . CO . OC_2H_5 \end{matrix}$.

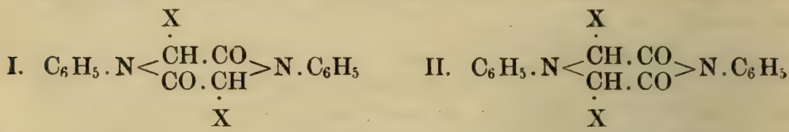
Analyse: Ber. Procente: C 63.39, H 7.17.
Gef. » » 63.24, » 7.40.

Die Menge dieses Esters war jedoch eine relativ geringe. Genau bestimmen liess sich dieselbe nicht, da die Vor- und Nachfractionen noch andere festwerdende Ester enthielten:

180—185° : 0,78 g	190—195° : 1.55 g	200—205° : 1.48 g.
185—190° : 1.44 »	195—200° : 2.14 »	205—210° : 0.45 g.

[1]) Diese Berichte 29, 966.

Dieser Befund ist insofern von grosser Bedeutung, als er zeigt, dass die Tendenz der NH_2-Gruppe zwei Fettsäurereste für Wasserstoff einzutauschen, schon bei der Essigsäure weit geringer ist, als die analoge Tendenz der CH_2- bezw. CNa_2-Gruppe der Malon- und Acetessig-Ester. Es wird dadurch auch geradezu sicher, dass die interessanten, von O. Nastvogel[1]) aufgefundenen Isomerieen in der Gruppe der Diacipiperazine:



nicht im Sinne der in diesen Formeln veranschaulichten Structurisomerie gedeutet werden dürfen, sondern dass es sich in diesen Fällen — die Zahl der Isomeren ist grösser, als die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome veranlassen können — um eine Erscheinung des asymmetrischen Stickstoffs oder um Configurationen des Piperazinringes im Sinne der früher von mir[2]) discutirten Gleichgewichtslagen handelt.

Bei einem Theil der ausgeführten Versuche haben mich die HHrn. Dr. H. Guntrum und F. Blumfeld auf's Beste unterstützt.

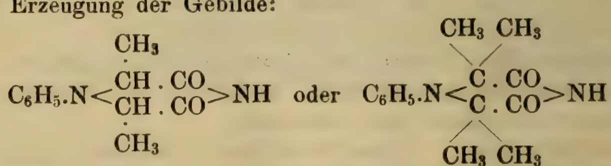
414. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. XV. Das Anilin und die Bromfettsäureamide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 11. October.)

Ich habe früher[3]) mitgetheilt, dass unter bestimmten Bedingungen die Reaction zwischen Anilin und Chloracetamid im Sinne folgender Gleichung verläuft:

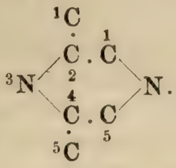
$$2\,C_6H_5\,.\,NH_2 + 2\,Cl\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,NH_2$$
$$= C_6H_5\,.\,NH_3Cl + NH_4Cl + C_6H_5\,.\,N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CH_2\,.\,CO\end{matrix}>NH.$$

Es war nach der dynamischen Hypothese zu erwarten, dass die analoge Erzeugung der Gebilde:



[1]) Diese Berichte 23, 2009—2025. [2]) l. c. 23, 1974.
[3]) Diese Berichte 22, 1809.

auf Schwierigkeiten stossen würde, da der Zuwachs der Alkyle, in den »kritischen« Positionen 1 : 5 erfolgend, zur Vermehrung der Collisionen führen muss:



Um mit vergleichbaren Ingredientien zu arbeiten, wählte ich als Ausgangsmaterialien die gebromten Fettsäureamide und wiederholte zunächst die eingangs erwähnte Reaction mit Bromacetamid. Dabei stellte sich heraus, dass man den gleichen Verlauf wie mit Chloracetamid erzielen kann, dass aber die Bromverbindung schon bei niedrigerer Temperatur, als die Chlorverbindung reagirt, sodass die in der zweiten Reactionsphase eintretende Ringschliessung:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2 . CO . NH_2\\ CH_2 . CO . NH_2\end{matrix} = NH_3 + C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2 . CO\\ CH_2 . CO\end{matrix}>NH$$

vermieden werden kann, wenn man, wie unten angegeben, für entsprechende Kühlung sorgt.

Bromacetamid, das Buchner und Papendieck[1]) aus Bromessigester und alkoholischem Ammoniak gewonnen haben (Schmp. 91°), wird vortheilhafter durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzollösung des Bromacetylbromids dargestellt. Die Trennung vom Bromammonium geschieht durch Extrahiren mit siedendem Benzol. Die Benzollösung liefert lange farblose Nadeln (Schmp. 88°), die zu weiterer Verwendung genügend rein sind.

1. 4.14 g Bromacetamid und 2.79 g Anilin wurden gemischt und langsam erwärmt. Als die Temperatur des Bades 70° erreicht hatte, trat freiwillig Temperaturerhöhung ein (bis 130°). Die Masse wurde sofort aus dem Bad genommen und unter Umrühren an der Luft bis 80° gekühlt. Dabei schieden sich reichlich Krystalle ab, und das Ganze nahm eine röthliche Farbe an. Sodann wurde noch während 10 Min. allmählich die Temperatur des Bades auf 100° gesteigert, wobei sich äussere und innere Temperatur gleich einstellten, sodass die Reaction als vollendet angesehen werden konnte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde das Product vom Bromhydrat befreit und mit Zuhülfenahme von etwas Thierkohle gereinigt. Es resultirten schwach grau gefärbte, undurchsichtige Wärzchen vom Schmp. 225°. Dieselben sind schwer löslich in Aether, heissem Alkohol, Benzol und Chloroform. Nach der Analyse lag das Phenyliminodiessigsäureamid vor: $C_6H_5 . N . (CH_2 . CO . NH_2)_2$.

---

[1]) loc. cit. 25, 1160.

Ber. Procente: C 57.97, H 6.36.
Gef. » » 58.19, » 6.56.

Die Substanz giebt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure eine tief blutrothe Färbung. Hierin gleicht sie, wie ein Versuch ergab, dem früher[1]) beschriebenen *o*-Tolylimidodiessigsäurediamid.

2. Die Wiederholung des Versuchs wurde dahin abgeändert, dass, nachdem bei 70° die Reaction begonnen hatte, nicht gekühlt wurde, sodass die freiwillige Temperaturerhöhung bis 170° ging. Die nach dem Erkalten anschiessenden hellgelben Krystalle waren in heissem Wasser leicht löslich. Durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem 50-procentigem Alkohol wurde die Verbindung gereinigt und schmolz bei 159°. Sie erwies sich als das erwartete Phenyliminodiessigsäureimid:

$$C_6H_5 . N\left\langle\begin{array}{c}CH_2 . CO\\ CH_2 . CO\end{array}\right\rangle NH.$$

Ber. Procente: N 14.74.
Gef. » » 14.50.

Der Körper färbt sich beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure nur gelb. Bei dem Umkrystallisiren wurden geringe Mengen beobachtet, deren Schmp. bis 188° hinauf ging; nach der Salpetersäureprobe (roth) waren dies Spuren des sub 1) beschriebenen Diamids.

Es tritt demnach der Rest des Acetamids auf alle Fälle unter den angegebenen Bedingungen zweimal in die Anilinmolekel ein, und bei höherer Temperatur findet Ringschluss zum Imid statt. Wie die folgenden Versuche zeigen, sind die Homologen des Bromacetamids zu dieser Reaction nicht zu gebrauchen, was im vollständigen Einklang mit den oben charakterisirten Forderungen meiner dynamischen Hypothese steht.

α-Brompropionsäureamid, $Br . CH(CH_3) . CO . NH_2$.

Das Amid wurde von Hrn. Dr. N. Mintz in analoger Weise, wie oben beim Bromacetamid angegeben, dargestellt. Aus Benzol krystallisiren grosse und kleine Blättchen, aus Alkohol platte Nadeln. In Aether und Chloroform ist der Körper in der Hitze gut löslich. Schmp. 123°.

Ber. Procente: N 9.21, Br 52.63.
Gef. » » 9.49, » 52.33.

Hr. stud. Schischkow stellte mehrere Versuche an, von denen die folgenden zwei beschrieben werden sollen:

3) 1 g Amid und 0.6 g Anilin werden gemischt und erwärmt. Bei 75—80° löst sich das Amid in der Base, die Temperatur steigt auf 98°, es scheiden sich Krystalle aus. Es wurde nun abgekühlt

[1]) Diese Berichte 25, 2279.

und die Masse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden bromfreie schiefwinklige Tafeln erhalten, welche bei 144° schmolzen. Löslichkeitsvergleich und Analyse ergaben, dass das α-Anilinopropionsäureamid $C_6H_5 . NH . HC(CH_3) . CO . NH_2$ vorlag, welches schon von F. Tiemann und R. Stephan[1]) aus dem entsprechenden Nitril dargestellt worden ist.

Ber. Procente: N 17.07.
Gef. » » 16.74.

4. Bei einem anderen Versuch wurden die Componenten auf 180° erhitzt. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether wurde vom Anilinbromhydrat eine Substanz getrennt, welche bei 125° schmolz und sich als identisch erwies mit dem von O. Nastvogel[2]) aus Anilinopropionsäure und Anilin dargestellten

α-Anilinopropionsäureanilid, $C_6H_5 . NH . CH(CH_3) . CO . NH . C_6H_5$.

Analyse: Ber. Procente: N 11.67.
Gef. » » 11.70.

α-Brombuttersäureamid, $Br . CH(C_2H_5) . CO . NH_2$.

Das von Hrn. Dr. N. Mintz dargestellte Präparat krystallisirt aus Benzol in farblosen durchsichtigen Blättchen, aus Aceton in Nadeln, ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich und schmilzt bei 112°.

Analyse: Ber. Procente: N 8.43, Br 48.19.
Gef. » » 8.53, » 48.61.

Hr. stud. Burmeister studirte unter mehrfach abgeänderten Bedingungen die Umsetzung mit Anilin. Es resultirte stets dasselbe Product, so dass ich mich auf die Wiedergabe eines Versuches beschränke.

5. 10 g Base und 10 g Amid wurden langsam erhitzt. Bei 55—65° löste sich das Amid auf. Von 80° begann freiwillige Temperaturerhöhung unter Ausscheidung von Krystallen. Bei 110° trat wieder Verflüssigung ein. Nachdem im Ganzen 1½ Stunden auf 130° erhitzt worden war, wurde die Reactionsmasse mit Wasser ausgekocht. Die Auskochungen lieferten schwach rosaroth gefärbte Krystallblättchen, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Ihre Menge betrug 6.59. Im Filtrate konnte Bromammonium in geringer Menge nachgewiesen werden. Der erhaltene Körper schmolz bei 123° und erwies sich nach Aussehen,

[1]) Diese Berichte 15, 2035.
[2]) l. c. 22, 1793.

Löslichkeitsverhältnissen und Analyse als das von L. Sender[1]) aus dem Anilinobuttersäurenitril dargestellte

α-Anilinobuttersäureamid, $C_6H_5 . NH . CH(C_2H_5) . CO . NH_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 7.86, N 15.73
Gef. » » 66.81. » 7.87, » 15.50.

Das dem sub 4 erwähnten Anilid entsprechende Product konnte weder bei obigem Versuch noch auch bei höherer Temperatur erhalten werden, scheint sich also, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge zu bilden.

α-Bromisobuttersäureamid, $Br . C(CH_3)_2 . CO . NH_2$.

Die aus dem Säurebromid und Ammoniakgas von Herrn Dr. N. Mintz dargestellte Verbindung erwies sich als identisch mit dem von mir früher[2]) aus dem Aethylester erhaltenen Amid, Schmp. 148°. Aus Chloroform krystallisirten durchsichtige, farblose, schiefwinkelige Prismen.

Analyse: Ber. Procente: C 28.92, H 4.82, N 8.43, Br 48.19
Gef. » » 28.01, » 4.89, » 8.32, » 48.66.

6. Herr stud. Kowarsky verfolgte die Einwirkung von Anilin. Eine grössere, unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Versuchsreihe ergab, dass auch bei höherer Temperatur (170°) lediglich das Brom, nicht aber das Amidoradical ersetzt wurde. Bei 130° begann die freiwillige Umsetzung bei Anwendung gleicher Mengen der Ingredientien.

Es resultirten beim Auskochen der Reactionsmasse mit Wasser und mehrfachem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblose kurze Prismen. Dieselben schmolzen bei 136°, waren in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff schwer, in heissem Wasser, Aether, Ligroin, in kaltem Chloroform, Aceton und in Mineralsäuren gut löslich.

Die Analyse zeigt, dass ein Anilinoisobuttersäureamid vorliegt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 7.86, N 15.73
Gef. » » 67.37, » 7.96, » 15.89.

Ich halte das Amid für die β-Verbindung:

$$C_6H_5 . NH . CH_2 . CH(CH_3) . CO . NH_2,$$

da sie unzweifelhaft identisch ist mit dem von F. Tiemann[3]) aus Anilinoisobuttersäurenitril erhaltenen Amid (Schmp. 137°). Das erwähnte Nitril hat bekanntlich F. Tiemann in eine Anilinoisobutter-

[1]) Diese Berichte 25, 2036. [2]) l. c. 24, 1044.
[3]) Diese Berichte 15, 2042.

säure übergeführt, für welche ich früher[1]) die Constitution einer β-Säure nachgewiesen habe.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, dass der Einfluss der im Fettsäurerest der gebromten Säureamide vorhandenen Alkyle sich ganz in demselben Sinne äussert, wie bei der Verkettung von Anilin mit den α-Bromfettsäureestern. Es erscheinen begünstigt die Systeme:

$$\text{I. } C_6H_5 . N<^{CH_2 . CO . NH_2}_{CH_2 . CO . NH_2} \qquad \text{II. } C_6H_5 . NH . CH<^{CH_3}_{CO . NH . C_6H_5}$$

$$\text{III. } C_6H_5 . NH . CH<^{CH_2 . CH_3}_{CO . NH_2} \qquad \text{IV. } C_6H_5 . NH . CH_2 . CH<^{CH_3}_{CO . NH_2}$$

Unbegünstigt dagegen zur Darstellung auf dem oben eingeschlagenen Weg:

$$\text{V. } C_6H_5 . NH . CH<^{CH_2 . CH_3}_{CO . NH . C_6H_5} \qquad \text{VI. } C_6H_5 . NH . C \begin{matrix} / CH_3 \\ - CO . NH_2 \\ \backslash CH_3 \end{matrix}$$

Für das Verständniss des Verhältnisses von IV. zu VI. muss an das früher schon über die »intermolekularen Umlagerungen« Gesagte[2]) erinnert werden. Der Unterschied zwischen II. und V. aber bekräftigt auf's Neue die Collision der Positionen 1 : 5 und 1 : 6. Zählt man vom Methyl aus, so endigt bei II. die eine Verzweigung mit Phenyl in Position 4, die andere in 5, bei V. aber die eine in 5 und die andere in 6.

---

415. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. XVI. Die Bildung von Säureaniliden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 11. October.)

Nachdem sich, wie die vorstehende Mittheilung zeigt, ergeben hatte, dass die Bildung von Aniliden der Anilinofettsäuren nach der Gleichung

$$2\, C_6H_5 . NH_2 + Br . \overset{a}{\underset{b}{C}} . CO . NH_2$$

$$= C_6H_5 . NH . \overset{a}{\underset{b}{C}} . CO . NH . C_6H_5 + NH_4Br$$

nur stattfindet, wenn $a = CH_3$ und $b = H$ ist, nicht aber, wenn $a = C_2H_5$ oder a und $b = CH_3$, war es interessant zu erfahren, ob

[1]) C. A. Bischoff und N. Mintz l. c. 25, 2328.

[2]) Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie 773 ff.

ähnliche Unterschiede auch bei der Anwendung der α-Bromfettsäureanilide an Stelle der Amide zu Tage treten würden, oder ob, wenn von vornherein eine Anilidogruppe in der Molekel vorhanden ist, der Ersatz des Broms durch die zweite Anilidogruppe keinen Schwierigkeiten mehr begegnet. Es konnten in der That aus den Aniliden nach dem Schema:

$$2\,C_6H_5.NH_2 + Br.\overset{a}{\underset{b}{C}}.CO.NH.C_6H_5$$

$$= C_6H_5.NH.\overset{a}{\underset{b}{C}}.CO.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_3Br$$

die gesuchten Körper erhalten werden. Im Sinne meiner dynamischen Hypothese bedeutet dieser Befund, dass die Eliminirung des Broms leichter erfolgt, als die des Amidoradicals, sodass die am Schlusse der vorigen Abhandlung angedeuteten »Collisionen« durch die Tendenz des Anilins, sich mit Bromwasserstoff zu verbinden, überwunden werden. Ich werde ferner zeigen, dass das abweichende Verhalten des Bromacetamids gegenüber dem Brompropionamid kein Analogon bei den entsprechenden Aniliden findet. Denn bei der Umsetzung des Bromacetamids hatte sich das Disubstitut I

$$\text{I.}\ C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.CO.NH_2\\CH_2.CO.NH_2\end{matrix} \qquad \text{II.}\ C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.CO.NH.C_6H_5\\CH_2.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

gebildet, bei der Verwendung des Anilides aber kam es nicht zur Bildung des Productes II (Schmp. 218°)[1]), sondern es entstand lediglich das bisher auf anderen Wegen[2]) erhaltene Monosubstitut:

Anilinoessigsäureanilid, $C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ vom Schmp. 111°.

1. Hr. stud. Meyerowitz beobachtete, dass sowohl gleiche Molekeln Anilin und Bromacetanilid (Schmp. 130°) als auch 2 Mol. Base auf 1 Mol. Anilid dasselbe Product lieferten, nur blieb im ersteren Falle viel Bromacetanilid unangegriffen. Die Temperatur des Oelbades wurde allmählich auf 160° gesteigert, ohne dass das in die Reactionsmasse gesenkte Thermometer eine freiwillige Temperaturerhöhung anzeigte. Der Quecksilberfaden blieb auf 130° stehen. Nach 2-stündigem Erhitzen wurde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser das Anilinbromhydrat entfernt, hierauf der Rückstand mit 50-procentigem Alkohol in der Hitze fractionirt ausgezogen. Hieraus ergaben sich beim Eindampfen und Stehenlassen lange, weisse Nadeln, die umkrystallisirt den Schmp. 111° besassen und sich als identisch mit Anilinoessigsäureanilid erwiesen.

---

[1]) A. Hausdörfer, diese Berichte 22, 1200.

[2]) Vgl. Beilstein, Handbuch II, 428.

2. 10 g α-Brompropionsäureanilid (Schmp. 99°) und 7.6 g Anilin wurden von Hrn. stud. Jasienski 3 Stunden auf 110° erhitzt. Die Umsetzungstemperatur liegt zwischen 100 und 105°. Die entstandene feste Masse wurde in heissem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser das neue Product ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus den combinirten genannten Lösungsmitteln war das in Nadeln anschiessende Präparat rein, Schmp. 126—127°. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von O. Nastvogel[1]) aus Anilinopropionsäure und Anilin dargestellten und dem in der vorhergehenden Mittheilung erwähnten

α-Anilinopropionsäureanilid,
$C_6H_5 . NH . CH (CH_3) . CO . NH . C_6H_5$.

Ber. Procente:	C 74.68,	H 7.05,	N 11.61.
Gef. »	» 74.89,	» 6.64,	» 11.61.

3. In analoger Weise, wie zuvor beschrieben, wurde Anilin mit α-Brombuttersäureanilid (Schmp. 98°) umgesetzt. Auch hier geschah die Aufarbeitung durch Verwendung von Alkohol und Wasser, doch musste fractionirt gefällt werden, um geringe Mengen Oel zu entfernen und Thierkohle zu Hülfe genommen werden, um die Färbung zu beseitigen. Die schliesslich erhaltenen, farblosen Nadeln schmolzen bei 91—92° und erwiesen sich als das gesuchte

α-Anilinobuttersäureanilid,
$C_6H_5 . NH . CH (C_2H_5) . CO . NH . C_6H_5$.

Analyse: Ber. Procente:	C 75.59,	H 7.09,	N 11.02.
Gef. »	» 74.89,	» 7.06,	» 11.05.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Eisessig gut, in Ligroïn schwer löslich. Hr. stud. Gerson führte die folgenden Versuche durch.

4. α-Bromisobuttersäureanilid (Schmp. 81°) wurde mit 2 Mol. Anilin erhitzt. Bei 23° begann die Masse sich zu verflüssigen, von 68° stieg die Temperatur rapid bis auf 100°, weiterhin langsam auf 148°, fiel schliesslich, trotzdem die Temperatur des Bades bis 160° gesteigert wurde, allmählich auf 133°, wo sie ziemlich constant blieb. Nach 2½ Stunden wurde die kirschroth gefärbte Masse in 98-procentigem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die Menge der so erhaltenen, schwach rosa gefärbten Krystalle betrug 81 pCt. der theoretisch berechneten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grosse, tafelförmige Krystalle erhalten, die bei 155° schmolzen. Aus den Mutterlaugen ergab sich nur eine geringe Menge etwas niedriger schmelzender Krystalle. Das Hauptreactionsproduct ist in

[1]) Diese Berichte **22**, 1794.

concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure, in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton namentlich in der Hitze leicht, in Wasser, Benzol und Ligroïn schwer löslich.

β-Anilinoisobuttersäureanilid,
$C_6H_5 . NH . CH_2 . CH(CH_3) . CO . NH . C_6H_5$.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.09, N 11.02.
Gef. » » 75.15, » 7.09, » 12.11.

Um zu eruiren, ob die Verkettung, wie nach den anderweitigen Erfahrungen zu erwarten war, auch hier in der β-Stellung (intermolekulare Umlagerung) vor sich gegangen war, wurde das Präparat in Amylalkohol gelöst und mit der $1^1/_2$ Atomen entsprechenden Menge Natriummetall versetzt. Nach zweistündigem Kochen wurde die Flüssigkeit eingedampft, der Krystallbrei mit Aether gewaschen und das hinterbleibende Natriumsalz in wässriger Lösung fractionirt durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Die durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol, sowie durch Fällung mittels Ligroïn aus Benzollösung gereinigt. Sie schmolz gegen 180° und dürfte daher nicht die α- (Schmp. 142°), sondern die β-Anilinoisobuttersäure (Schmp. 184—185°) sein. Zur weiteren Aufklärung dieser Frage wurde reine β-Säure (6 g), die nach dem früheren Verfahren[1]) dargestellt worden war, durch $2^1/_2$-stündiges Erhitzen auf 170° mit 3.3 g Anilin in ihr Anilid verwandelt. Dasselbe erwies sich (Schmp. 155°) als identisch mit dem beschriebenen, für das mithin die oben gegebene Structur als erwiesen angesehen werden muss.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.09.
Gef. » » 75.85, » 7.49.

5. Hr. stud. Lisnewsky stellte aus 24.4 g α-Bromisovaleriansäurebromid und 18.6 g Anilin in Benzollösung mit einer Ausbeute von 23.5 g (ber. 25.6 g) das

α-Bromisovaleriansäureanilid,
$Br . CH(CO . NH . C_6H_5) . CH(CH_3)_2$,

dar. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 116° und stellte zu Blättchen vereinigte Nadeln dar.

Analyse: Ber. Procente: Br 31.25.
Gef. » » 31.26.

Die Einwirkung von Anilin (10.2 g) auf das Anilid (7.44 g) begann bei 140°. Diese Temperatur hielt sich in der Reactionsmasse constant, als das Oelbad bis 190° weiter erhitzt wurde. Nach einstündigem Erhitzen wurde die erkaltete Masse zuerst mit kaltem,

---

[1]) C. A. Bischoff und N. Mintz, diese Berichte 25, 2328.

dann mit heissem Wasser behandelt, sodann der Rückstand fractionirt mit verdünntem Alkohol ausgekocht. Aus diesen Auskochungen schieden sich röthlich gefärbte Krystalle ab, die öfters aus Alkohol umkrystallisirt werden mussten, bis sie farblos wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 105—106°. Die Ausbeute betrug 7.4 g (ber. 10.6 g). Der Körper war schwer löslich in Wasser, Ligroïn, Alkali, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, sowie in heissen verdünnten und in kalten concentrirten Mineralsäuren.

Nach der Analyse liegt das

α-Anilinoisovaleriansäureanilid,

$C_6H_5 . NH . CH(CO . NH . C_6H_5) . CH(CH_3)_2$,

vor.

Analyse:	Ber. Procente:	C 76.12,	H 7.46,	N 10.45.
	Gef. »	» 76.01, 76.23,	» 7.50, 7.45,	» 10.69.

Es wurde weiter die Einwirkung von alkoholischem Kali auf das zuvor beschriebene α-Bromisovaleriansäureanilid verfolgt. Nach früheren Erfahrungen [1]) konnte entweder das Piperazinderivat (I) oder, falls die Isopropylgruppen hier analoge Hindernisse hervorriefen wie beim Bromisobuttersäureanilid, ein Oxy(II)- bezw. Aethoxy(III)-Derivat entstehen:

$$\begin{array}{c} CH_3 . CH . CH_3 \\ \text{I.}\quad C_6H_5 . N \begin{array}{l} \diagup CO-CH \\ \diagdown CH-CO \end{array} \!\!> N . C_6H_5. \\ CH_3 . CH . CH_3 \end{array}$$

II. $HO . CH . (CO . NH . C_6H_5) . CH(CH_3)_2$.

III. $C_2H_5O . CH(CO . NH . C_6H_5) . CH(CH_3)_2$.

25.7 g α-Bromisovaleriansäureanilid, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 5.6 g Kali in 40 ccm Alkohol gelöst, vermischt und im Wasserbad erhitzt. Bei 78° begann die Abscheidung von Bromkalium. Nach einstündigem Kochen wurde das Salz abfiltrirt, das Filtrat im Vacuum eingeengt und der Krystallisation überlassen. Die Ausscheidungen erwiesen sich nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser als das Ausgangsmaterial, Schmp. 116°. Bromgehalt 31.30 pCt. (ber. 31.25).

Die Mutterlauge der Krystalle hinterliess ein Oel; da dasselbe nicht krystallisiren wollte, wurde es in Aether gelöst, Spuren von Bromkalium wurden abfiltrirt und die nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende ölige Masse im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge ging (b = 40 mm) zwischen 175 und 200° als schwach gelbes

[1]) A. Tigerstedt, diese Berichte **25**, 2919.

Liquidum über, welches bald zu farblosen Krystallen erstarrte. Die Ausbeute betrug 14.18 g. Gereinigt wurde der Körper durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn. Die bei 133° schmelzenden feinen Nadeln sind nach der Analyse

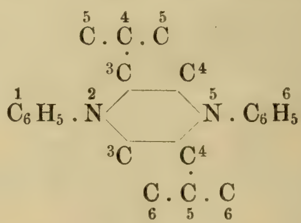
α-Oxyisovaleriansäureanilid,
$C_6H_5 . NH . CO . C(OH)H . CH(CH_3)_2$,

welches mithin, in 72 pCt. der berechneten Menge entstanden, das Hauptproduct der Reaction war.

Analyse: Ber. Procente:	C 68.39,	H 7.77,	N 7.25.
Gef. »	» 68.60,	» 8.03,	» 7.44.

Die Substanz ist schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich, namentlich in der Hitze, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Ein Piperazin war offenbar nicht entstanden. Das Ausbleiben des Ringschlusses möchte ich auf die aus der folgenden Bezifferung ersichtlichen Collisionen 1 : 5 und 1 : 6 zurückführen.



Im Anschluss an diese Versuche seien noch einige Ergebnisse mitgetheilt, welche die Bildung von Säureaniliden bei der Combination von Anilin mit den Säure-Amiden, -Aethylestern und mit einigen freien Säuren illustriren.

6. Herr stud. Seskis erhitzte je 10 g des oben beschriebenen α-Anilinopropionsäureamids (I) und des α-Anilinobuttersäureamids (II) mit molekularen Mengen Anilin und bestimmte die bei den einzelnen Temperaturintervallen auftretenden Ammoniakmengen:

$$C_6H_5 . NH . CH(R) . CO . NH_2 + C_6H_5 . NH_2 = C_6H_5 . NH . CH(R) . CO . NH . C_6H_5 + NH_3.$$

Aus dem Zahlenmaterial ergiebt sich u. A., dass wenn $R = CH_3$, etwas mehr als 33 pCt., wenn $R = C_2H_5$ ungefähr 25 pCt. des Amides im Sinne obiger Gleichung reagiren.

7. Herr stud Karpinski verglich systematisch die Einwirknng von Anilin auf α-Anilino-essig- ($R = H$), -propion- ($R = CH_3$) und -normalbuttersäureäthylester ($R = C_2H_5$):

$$C_6H_5 . NH . CH(R) . CO . OC_2H_5 = C_6H_5 . NH . CH(R) . CO . NH . C_6H_5 + C_2H_5 . OH.$$

Die Ausbeuten konnten allerdings wegen der etwas umständlichen Aufarbeitungsmethode nicht genau bestimmt werden. Es zeigte sich aber, dass 60 g Anilinoessigester mit 30 g Anilin nach vierstündigem Erhitzen im Autoclaven auf 180° etwa 27 pCt. der theoretischen Menge an Anilinoacetanilid, Schmp. 110°, lieferten.

Analyse: Ber. Procente: N 12.41.
Gef. » » 12.44.

Beim Anilinopropionester (30 g) war die Umsetzung mit Anilin (15 g) erst durch sechsstündiges Erhitzen im Autoclaven auf 220° soweit zu erzielen, dass aus der im Vacuum fractionirt destillirten Reactionsmasse und zwar in den bei 62 mm zwischen 210 – 270° übergehenden Antheilen das erwartete Anilinopropionsäureanilid, Schmp. 126°, in geringer Menge isolirt werden konnte.

Analyse: Ber. Procente: N 11.66.
Gef. » » 11.72.

Beim Anilinobuttersäureester endlich lieferten 40 g Ester mit 19 g Anilin in der oben beschriebenen Weise im Autoclaven erhitzt bei der zweiten Rectification unter 62 mm nur einige bald erstarrende Tropfen zwischen 210 — 270°, sodass von einer Bildung des Anilinobuttersäureanilids hier füglich nicht gesprochen werden kann. Die Verkettungsreaction hat also hier, wie bei den in der XV. Mittheilung beschriebenen Umsetzungen schon ihre Grenze erreicht, wenn CH_3 durch C_2H_5 ersetzt wird.

8. Schliesslich möchte ich hier aus einem grösseren, von Hrn. stud. Liebers beobachteten Zahlenmaterial vorläufig mittheilen, dass die Grenze der Anilidbildung aus Säure und Anilin, d. h. durch Wasserabspaltung aus den primär entstehenden Anilinsalzen in folgender Reihe erreicht wird, wenn man vergleichbare Mengen der Componenten eine Stunde auf 100° erhitzt.

	pCt.		pCt.		pCt.
H . CO	97.3				
CH_3 . CO	19.4	C_6H_5 . CO	0	HO . CH_2 . CO	41.4
C_2H_5 . CO	11.0	C_6H_5 . CH_2 . CO	0	HO . CH(CH_3) . CO	28.5
n . C_3H_7 . CO	6.5	$C_6H_5CH_2CH_2$. CO	0	HO . CH(C_2H_5) . CO	20.9
n . C_4H_9 . CO	5.4	C_6H_5CH : CH . CO	0	HO . CH(C_6H_5) . CO	16.2
$(CH_3)_2$. CH . CO	4.4			HO . C$(CH_3)_2$. CO	7.1
$(CH_3)_2CH$. CH_2 . CO	0.0				

Es ergiebt sich darnach, dass Hydroxyl begünstigend, Phenyl im Vergleich zu Methyl verzögernd wirkt und dass, wie auch bei anderen Reactionen beobachtet, Verzweigungen im Alkylradical gleichfalls ungünstig auf den Uebergang der Kohlenstoff-Sauer-

stoff-Stickstoffkette in die stabilere Kohlenstoff-Stickstoffkette einwirken:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,O\,.\,NH_3\,.\,C_6H_5 = H_2O + \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5.$$

Denkt man sich die stabilere letzte Form als eine in den Schwingungsbahnen ihrer Bestandtheile mehr fixirte, so gewinnt es den Anschein, als ob das erstere Gebilde (Salz) dem Schwingungsbestreben der beiden Methyle in analogen Raumtheilen dadurch besser gerecht wird, dass in der zu Methyl »kritischen Position« 5 sich hier das nur zweiwerthige Sauerstoffatom befindet. Ob sich die damit angedeutete Idee, die »Werthigkeit« in Beziehung zu bringen zu den von den Atombahnen beanspruchten Raumantheilen als fruchtbar erweisen kann, müssen weitere Versuche ergeben, die ich zunächst auf den Vergleich von Kohlenstickstoff- mit Kohlensauerstoff-Ketten der Typen

$$R\,.\,NH\,.\,\overset{a}{\underset{b}{C}}\,.\,CO\,.\,OC_2H_5 \qquad R\,.\,O\,.\,\overset{a}{\underset{b}{C}}\,.\,CO\,.\,OC_2H_5$$

ausgedehnt habe.

416. J. Gadamer: Ueber das Sinigrin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Unter Hinweis auf die ausführliche Mittheilung im Archiv der Pharmacie 1897, 44—83 über das Glucosid des schwarzen Senfsamens, Sinigrin, soll im Nachstehenden ein kurzer Bericht über dasselbe bezüglich seiner chemischen Natur erstattet werden.

Die von Will und Körner[1]) stammende Formel des Sinigrins $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$ enthält noch ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100^0 nicht entweicht, wohl aber bei anhaltendem Trocknen in vacuo bei 98.5^0, ohne dass eine wesentliche Veränderung der Substanz einträte. Dem Sinigrin kommt daher, wie durch zahlreiche Analysen bestätigt wird, die Formel $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$ zu. Demgemäss erfolgt dessen Spaltung unter dem Einfluss von Myrosin unter Aufnahme eines Moleküls Wasser. Das Sinigrin erfährt also wie alle Glucoside Hydrolyse und ist ein esterartiger Körper.

1) Ann. d. Chem. **125**, 260 ff.

Eigenschaften: Glänzend weisse, derbe Nadeln vom Schmp. 126 bis 127°, wasserfrei bei 132° (nicht scharf), leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung ist linksdrehend. $[\alpha]_D = -15^0 13'$.

Spaltung durch Myrosin.

Die durch die Gleichung $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$ illustrirte Spaltung verläuft nicht quantitativ. Ausser den früher ermittelten Nebenproducten, Allylcyanid und Schwefel, entsteht stets Schwefelkohlenstoff. Die Bildung desselben wird durch die Einwirkung von Wasser auf das nascirende Senföl bedingt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung $2C_3H_5NCS + 2H_2O = 2C_3H_5NH_2 + CO_2 + CS_2$, wie experimentell festgestellt ist.

Der Wirkungswerth des Myrosins ist ein beschränkter und wird durch das sich bildende Monokaliumsulfat beeinträchtigt, dessen nachtheiliger Einfluss durch vorsichtige Neutralisation gehoben werden kann. Die Ausbeute an Senföl erreicht nie die berechnete Menge von 23.86 pCt., kann aber durch Zusatz von Calciumcarbonat erhöht werden. Ein Zusatz des basischen Abstumpfungsmittels zu Senfmehl vermindert aber umgekehrt die Menge des sich bildenden Senföls. Dies Verhalten ist vermuthlich auf den Gehalt des Samens an einem Körper basischer Natur zurückzuführen (Sinapin?).

Spaltungen des Sinigrins durch den Einfluss von chemischen Agentien.

Die von Will und Körner studirte Einwirkung von Silbernitrat und Baryumhydroxyd auf das Sinigrin liefert mit Rücksicht auf die um ein Molekül Wasser ärmere, von mir aufgestellte Formel desselben wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Glucosids. Das erneute Studium hat Folgendes ergeben:

Die Spaltung durch Silbernitrat verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + 2AgNO_3 + H_2O = C_4H_5NAg_2S_2O_4 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3.$$

Die Verbindung $C_4H_5NAg_2S_2O_4$, das Senfölsilbersulfat, ist das Salz einer zweibasischen Säure: $C_4H_5NS_2O_4 . H_2$, nicht eine Verbindung von Senföl mit Silbersulfat. In Ammoniakflüssigkeit ist dieselbe leicht löslich und verbindet sich dabei mit zwei Molekülen Ammoniak zu einer neuen, in Wasser schwer löslichen Verbindung $C_5H_5NS_2O_4Ag_2 . 2NH_3$, deren Abscheidung in sechsseitigen Prismen, bisweilen in wetzsteinförmigen Tafeln, in kurzer Zeit aus der Lösung erfolgt. Die freie Säure, der aus weiter unten zu erörternden Gründen die Formel $C\begin{cases} O . SO_2 . OH \\ S . H \\ NC_3H_5 \end{cases}$ zuzuertheilen sein dürfte, ist nicht beständig; beim Versuche, sie mittels Salzsäure oder Schwefelwasserstoff

aus ihrem Silbersalz frei zu machen, zerfällt sie in Allylcyanid, Schwefel und Schwefelsäure. Die Versuche, durch Einwirkung von Jodmethyl den Dimethylester darzustellen, führten zu keinem greifbaren Resultat. Die Bildung eines flüchtigen Körpers von eigenartigem Geruch lässt das theilweise Entstehen des Esters vermuthen; das Auftreten von freier Schwefelsäure beweist andererseits den weitgehenden Zerfall.

War die Annahme richtig, dass die Säure eine SH-Gruppe an Kohlenstoff gebunden enthielt, so war anzunehmen, dass durch Einwirkung von Silbernitrat auf überschüssiges Sinigrin zunächst an dieser Stelle Silber eintreten würde. Aus der Natur des abgespaltenen Körpers konnte geschlossen werden, ob Kalium oder der Zuckerrest mit dem Schwefelatom in Verbindung steht. Der Versuch hat für letzteren entschieden. Die Reaction verläuft unter diesen Umständen nach der Gleichung:

1. $3\,C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + 4\,AgNO_3 + 2\,H_2O = 2\,C_4H_5NS_2Ag_2O_4$
$+ 2\,C_6H_{12}O_6 + 2\,KNO_3 + 2\,HNO_3 + C_{10}H_{16}NKS_2O_9.$
2. $2\,C_4H_5NS_2Ag_2O_4 + C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + KNO_3 + H_2O =$
$2\,C_4H_5NS_2AgKO_4 + C_4H_5NS_2Ag_2O_4 + HNO_3 + C_6H_{12}O_6.$

Das Kaliumsilbersalz verbindet sich mit dem Silbersalz zu gleichen Molekülen zu einer leicht löslichen, nicht isolirbaren Verbindung.

Nach dem Verhalten gegen Silbernitrat zu urtheilen, ist die Formel des Sinigrins aufzulösen in: $C_4H_5NSO_4K\,.\,S\,.\,C_6H_{11}O_5$.

Dass das andere Schwefelatom sich im Sinigrinmolekül in Form der Schwefelsäure befindet, für diese Annahme spricht das Verhalten gegen Baryumhydroxyd. Will und Körner haben nachgewiesen, dass sich dabei leicht Baryumsulfat abscheidet. Es blieb die Frage zu beantworten, in welcher Weise wohl die Schwefelsäure gebunden sei. Darüber giebt das Verhalten gegen Chlorbaryum Aufschluss. Letzteres verursacht keine Fällung; erst bei anhaltendem Kochen findet allmählich die Abscheidung von Baryumsulfat statt. Dieses verschiedene Verhalten gegen Baryumsalz und gegen Baryumhydroxyd, ferner die Unbeständigkeit der freien Säure $C_4H_5NS_2O_4\,.\,H_2$ in wässriger Lösung sprechen dafür, dass sich die Schwefelsäure in dem Sinigrin in der Form einer Aetherschwefelsäure befindet, deren Kaliumsalz das Sinigrin ist. Die weitere Auflösung der Formel dürfte daher in folgender Weise stattzufinden haben: $C_4H_5N{<}^{O\,.\,SO_2\,.\,OK}_{S\,.\,C_6H_{11}O_5}$.

Es bleibt nunmehr nur noch der zweiwerthige Rest C_4H_5N in seiner Constitution zu ermitteln, was hinsichtlich C_3H_5 = Allyl keine Schwierigkeit haben kann.

Wegen der Bildung von Senföl ist ferner das Stickstoffatom mit dem Radikal Allyl in Beziehung zu bringen, sodass also dem Rest

die Constitution $C_3H_5N:C:$ zukommen muss, wobei allerdings das Auftreten von Cyan- und Rhodanallyl[1]) auffällig erscheinen muss.

Dem Sinigrin ist demnach die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} KO\,.\,SO_2\,.\,O\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,S\,.\,C_6H_{11}O_5 \\ \qquad\qquad\quad N\,.\,C_3H_5 \end{array}$$

zuzuertheilen.

Zieht man nun in Betracht, dass der Schwefelsäurerest in der Form einer Aethersäure vorliegt, dass die Bildung einer derartigen Verbindung unter Austritt von Wasser erfolgt, dass ferner auch die Aetherificirung des Traubenzuckers durch Wasserabspaltung vor sich geht, so erhält man als hypothetische Grundsubstanz

$$\begin{array}{l} KO\,.\,SO_2\,.\,OH + OH\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,SH + OH\,.\,C_6H_{11}O_5, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N\,.\,C_3H_5 \end{array}$$

die als eine Allyliminooxythiokohlensäure aufzufassen wäre. Diese besitzt keinen sauren Charakter mehr, da an Stelle des elektronegativen Sauerstoffes die elektropositive Allyliminogruppe eingetreten ist. Es kann daher die Bildung einer Aetherschwefelsäure nichts Auffallendes besitzen.

Das verschiedene Verhalten des Sinigrins gegen Baryumhydroxyd, je nachdem Sinigrin oder Baryumhydroxyd im Ueberschuss ist, wie es bereits von Will und Körner beobachtet wurde, spricht beredt für die angenommene Constitution. In beiden Fällen scheidet sich zwar Baryumsulfat ab, ausserdem aber wird, ist das Sinigrin im Ueberschuss, Senföl gebildet, im anderen Falle aber nicht. Die Reaction dürfte unter den erstgenannten Bedingungen nach der Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l} 2\,KO\,.\,SO_2\,.\,O\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,S\,.\,C_6H_{11}O_5 + Ba(OH)_2 \\ \qquad\qquad\quad NC_3H_5 \\ \qquad\qquad\qquad = 2\,OH\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,S\,.\,C_6H_{11}O_5 + BaSO_4 + K_2SO_4, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NC_3H_5 \end{array}$$

also in einer Verseifung der Aetherschwefelsäure bestehen. Die intermediär gebildete Verbindung ist aber wenig beständig und geht durch Hydrolyse unter Abspaltung von Zucker in $\begin{array}{l} OH\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,SH \\ \quad NC_3H_5 \end{array}$ über, welches als glykolartige Verbindung durch Wasserabspaltung zur Bildung von Senföl führt.

Im zweiten Fall hingegen tritt wahrscheinlich für das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe Kalium ein. Auch findet eine theil-

[1]) Schmidt, Ann. d. Chem. **207**, 157.

weise Abspaltung von Traubenzucker statt, für welchen Baryum ein treten mag, da einer derartigen Lösung das Baryum nicht völlig durch Kohlensäure entzogen werden kann.

Folgende Gleichungen mögen den Vorgang illustriren:

$$1)\quad 2\,\overset{O\,.\,SO_2\,.\,OK}{\underset{NC_3H_5}{C}}\,.\,S\,.\,C_6H_{11}O_5 + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,BaSO_4 + 2\,\overset{OK}{\underset{NC_3H_5}{C}}\,.\,S\,.\,C_6H_{11}O_5.$$

$$2)\quad 2\,\overset{OK}{\underset{NC_3H_5}{C}}\,.\,S\,.\,C_6H_{11}O_5 + Ba(OH)_2 = \begin{pmatrix} OK \\ C\,.\,S\,. \\ NC_3H_5 \end{pmatrix}_2 Ba + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Zur Bestätigung der Constitution ist das Verhalten gegen Ammoniak untersucht worden; entsprach dieselbe der Annahme, so war es möglich, dass Ammoniak zu Allylguanidin führen konnte, oder aber, entsprechend der Bildung von Phenylthiourethan aus dem Oxäthylthiomethylester der Phenyliminothiokohlensäure, zu einem Abkömmling der Carbaminsäure. Das Ergebniss war eine nicht isolirbare organische Base von stark reducirenden Eigenschaften. Analoge Versuche mit dem weniger energisch wirkenden Anilin sollen noch ausgeführt werden.

Sollten diese Versuche auch nicht zu dem gewünschten Ziele führen, so kann doch nach obigen Ausführungen kein Zweifel darüber bestehen, dass die Abspaltung sowohl des Monokaliumsulfats als des Traubenzuckers unter dem Einfluss von Myrosin durch Hydrolyse stattfindet, dass also demgemäss zwei Moleküle Wasser in Wirkung treten:

$$C_3H_5\,.\,N:C\begin{matrix} \diagup O\,.\,SO_2\,.\,OK \\ \diagdown S\,.\,C_6H_{11}O_5 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

$$= C_3H_5\,.\,N:C<^{OH}_{SH} + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4.$$

Von diesen spaltet sich jedoch sofort ein Molekül wieder ab, in ähnlicher Weise, wie dies bei der Kohlensäure und den Glykolen, welche die beiden Hydroxyle am selben Kohlenstoffatom besitzen, der Fall ist, wenn sie aus ihren Salzen resp. Estern und Aethern in Freiheit gesetzt werden. Hierdurch erklärt sich auch die Thatsache, dass bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge Myrosin aus dem Sinigrin freies Senföl nicht abscheidet.

Auch über die Art, wie das Radikal des Traubenzuckers an den Schwefel gebunden ist, sind Versuche angestellt worden. Einiges Licht konnte hierbei das Verhalten des Sinigrins gegen Phenylhydrazinacetat

liefern. War nicht das der Aldehydgruppe benachbarte Hydroxyl ätherificirt, so konnte das Sinigrin ein Osazon liefern. Es wurde aber nur das des Traubenzuckers erhalten. Die grosse Reactionsfähigkeit dieses der Aldehydgruppe benachbarten Hydroxyls und die Abspaltung des Zuckers unter dem Einfluss des Reagenses lässt vermuthen, dass gerade dieses Hydroxyl bei der Esterbildung betheiligt ist.

---

417. J. Gadamer: Ueber das Sinalbin.

[Mittheilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Das Sinalbin[1]) ist das Glucosid des weissen Senfsamens und kommt nur in diesem, nicht auch im schwarzen Senfsamen vor, gerade wie umgekehrt das Sinigrin nicht im weissen Senfsamen enthalten ist. Die bisherige Kenntniss über seine Zusammensetzung und Spaltung durch Myrosin und Metallsalze verdanken wir Will und Laubenheimer[2]). Die von diesen Forschern ermittelte Formel $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$ enthält ebenfalls wie das Sinigrin noch ein Molekül Krystallwasser, welches aber hier ohne jede Zersetzung bereits über Schwefelsäure durch achtwöchentliches Trocknen ausgetrieben werden kann. Das lufttrockene Glucosid besitzt nach zahlreichem Analysenmaterial die Zusammensetzung $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$; von den fünf Molekülen Wasser werden vier mit Leichtigkeit abgegeben.

Eigenschaften: Feine, schwach gelbliche Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Lufttrocken besitzt es den Schmp. 83—84°, völlig wasserfrei 138.5—140°. Die wässrige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links; $[\alpha]_D = -8^0 23'$. Die Drehung ist, entsprechend dem Zuckergehalt, genau dieselbe wie die des Sinigrins, so dass sich also für beide dasselbe molekulare Drehungsvermögen berechnet, nämlich

für Sinalbin ($C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + H_2O$; M = 752): $[M] = -63.17^0$,
» Sinigrin ($C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$; M = 415): $[M] = -63.08^0$.

Das optische Verhalten spricht ebenso wie das chemische beredt für die beiden Glucosiden gemeinschaftliche Constitution.

Durch Myrosin wird das Sinalbin in Sinalbinsenföl, Traubenzucker und Sinapinbisulfat zerlegt, ebenfalls, wie beim Sinigrin, unter Mitwirkung von zwei Molekülen Wasser, von denen das eine sofort wieder abgespalten wird: $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{25} + 2H_2O = C_7H_7O.NCS + H_2O + C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{24}NO_5.HSO_4$.

---

[1]) Ausführlicher Bericht ist im Arch. d. Pharm. **1897**, 83—92 erschienen.

[2]) Ann. d. Chemie **199**, 150ff.

Durch Einwirkung von Quecksilberchlorid haben Will und Laubenheimer eine Quecksilberverbindung von nicht ganz constanter Zusammensetzung erhalten. Dieselbe wurde von mir durch Einwirkung von Quecksilberoxydsulfat und Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten. Sie besitzt die Zusammensetzung $(C_{24}H_{31}N_2S_2O_{10})_2Hg$. Diese Verbindung entsteht durch Ersatz des Traubenzuckerradicals mittels Quecksilber, ist eine Oxydverbindung, und ihre Eigenschaften deuten mit Sicherheit darauf hin, dass sie sich von einer zweibasischen Säure ableitet, deren eines Wasserstoffatom durch Sinapin, deren anderes durch $\frac{Hg}{2}$ ersetzt ist. Diese Verbindung stützt weiterhin die beim Sinigrin bereits ausgesprochene Meinung, dass der Traubenzucker in diesen Glucosiden an Schwefel gebunden ist. Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff wird Quecksilbersulfid ausgefällt, während die Säure, an Sinapin gebunden, zunächst im Wesentlichen unverändert bleibt. Chlorbaryum verursacht zunächst nur eine geringe Abscheidung der Schwefelsäure als Baryumsulfat, vollständig erst bei längerem Kochen. Demgemäss möchte ich dem Quecksilbersalz die Formel I, dem Sinalbin die Formel II zuerkennen,

I

$$\left(C \begin{matrix} \diagup O . SO_2 . O . C_{16}H_{24}NO_5 \\ \;\; S . \\ \diagdown N . CH_2 . C_6H_4 . OH\,(1.4) \end{matrix} \right)_2 Hg$$

II

$$C \begin{matrix} \diagup O . SO_2 . O . C_{16}H_{24}NO_5 \\ — S . C_6H_{11}O_5 \\ \diagdown N . CH_2 . C_6H_4 . OH\,(1.4) \end{matrix},$$

zumal das Verhalten des Sinalbins gegen Chlorbaryum und Baryumhydroxyd ganz dem des Sinigrins entspricht.

---

418. J. Gadamer: Ueber das Sinapin.

[Mittheilung aus dem pharmazeut.-chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Das Sinapin[1]) ist von Will und Laubenheimer als Spaltungsproduct des Sinalbins in Form des Bisulfats erkannt worden. Nach von Babo und Hirschbrunn[2]) existirt diese Base als Rhodanid im weissen Senfsamen und zwar in zwei Modificationen, einer Eisen röthenden (also einem eigentlichen Rhodanid) und einer Eisen nicht röthenden. Beide Angaben sind irrige. Die Eisen röthende Modification kommt nicht als solche im weissen Senfsamen vor, sondern entsteht durch Zersetzung des Sinalbins und des Sinalbinsenföls. Die

---

[1]) Ausführlicher Bericht: Archiv d. Pharm. **1897**, 92–102.

[2]) Ann. d. Chem. **84**, 10.

Eisen nicht röthende Modification aber ist nichts anderes als Sinalbin, welches in seinen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit dem Sinapinrhodanid besitzt, vor allem die charakteristische Reaction, nach dem Behandeln mit Alkalien Eisen zu röthen, giebt.

Hingegen enthält der schwarze Senfsamen Sinapin, und zwar geht dasselbe in die alkoholische Auskochung als Bisulfat, während Rhodanwasserstoff darin nicht nachzuweisen ist. Aus diesem Auszug wird das Sinapin als schwerlösliches Rhodanid durch Zusatz von überschüssigem Rhodankalium abgeschieden.

Das Sinapin ist, als ein Abkömmling des Cholins, eine quaternäre Base; es kommt derselben im freien Zustande die Formel $C_{16}H_{25}NO_6$ zu, ohne dass es jedoch möglich wäre, die Base selbst zu isoliren, da dieselbe leicht in ihre Componenten, Cholin und Sinapinsäure, zerfällt. Die Salzbildung geht natürlich unter Austritt von Wasser vor sich. Dem Rhodanid kommt daher die Formel $C_{17}H_{24}N_2SO_5$ oder $C_{16}H_{24}NO_5 . SCN$ zu (und nicht wie von Babo und Hirschbrunn annehmen $C_{17}H_{25}N_2SO_5$), womit die Analysenergebnisse gut übereinstimmen.

Das Rhodanid krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser, welches es leicht über Schwefelsäure verliert, aber auch ebenso schnell wieder aufnimmt. Gelblich weisse Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in den erwärmten Lösungsmitteln. Schmelzpunkt: 178° lufttrocken, 179° wasserfrei.

Ausser dem Rhodanid wurden noch folgende Salze dargestellt und analysirt:

Das Sinapinbisulfat: $C_{16}H_{24}NO_5 . HSO_4 + 2H_2O$, Schmp. 126.5—127.5 resp. 186—188°.

Neutrales Sinapinsulfat: $(C_{16}H_{24}NO_5)_2 . SO_4 + 5H_2O$, Schmp. 193° wasserfrei.

Sinapinbromid: $C_{16}H_{24}NO_5 . Br + 3H_2O$, Schmp. 90—92° resp. 107—115°.

Sinapinjodid (schwerlöslich): $C_{16}H_{24}NO_5 . J + 3H_2O$, Schmp. 178—179° wasserfrei.

Sinapinnitrat: $C_{16}H_{24}NO_5 . NO_3 + 2H_2O$.

Das Chlorid konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Die Gold- und Platin-Salze waren sehr unbeständig (eintretende Reduction) und konnten nicht analysirt werden.

Die Constitution des Sinapins ist durch von Babo und Hirschbrunn so weit aufgeklärt, dass es als Ester des Cholins mit der Sinapinsäure aufzufassen ist. Nach der Gleichung $C_5H_{15}NO_2 + C_{11}H_{12}O_5 = C_{16}H_{25}NO_6 + H_2O$ kommt ihm also die Formel

$$C_{11}H_{11}O_4 . C_2H_4 . O . N \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup (CH_3)_3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

zu. Die um ein Molekül Wasser ärmere Formel $C_{16}H_{23}NO_5$, welche bisher dem Sinapin zugeschrieben wurde, ist durch nichts gerechtfertigt. Die Spaltung des Sinapins erfolgt langsam bereits dann, wenn man die freie Base aus ihren Salzen abscheidet, schneller und glatter durch Kochen mit Barytwasser, wobei sich basisch sinapinsaures Baryum als citronengelber Niederschlag abscheidet.

419. J. Gadamer: Ueber Sinapinsäure.

[Mittheilung aus dem pharm.-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Nach den Untersuchungen v. Babo und Hirschbrunn's[1]), die von Remsen und Coale[2]) fortgesetzt wurden, ist die Sinapinsäure, ein Spaltungsproduct des Sinapins, eine einbasische und zweiatomige Säure. Eine Kalischmelze lieferte Letzteren Pyrogallol, woraufhin die Säure von ihnen als Butylengallussäure angesprochen wurde, ohne dass dafür der sichere Nachweis geführt worden wäre.

Die Sinapinsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_5$, schmilzt bei 191—192° und giebt mit Eisenchlorid eine schöne himbeerrothe Farbe.

Zur Bestätigung, dass die Säure einbasisch und zweiatomig sei, wurden der Aethylester und die Acetylsinapinsäure dargestellt.

Der Aethylester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 80—81°, die ein Molekül Wasser enthalten. Die ermittelte Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{11}H_{11}O_4 . OC_2H_5 + H_2O$.

Eine Acetylsinapinsäure ist bereits von Remsen und Coale dargestellt; jedoch ist von ihnen nicht der Eintritt von nur einer Acetylgruppe sicher bewiesen worden. Meine Acetylsinapinsäure schmilzt bei 181—187°, während Remsen und Coale 281° angegeben haben (vermuthlich ein Druckfehler). Die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen wurde nach dem Verseifen mit Magnesiamilch durch Destillation der Essigsäure mit Wasserdämpfen ermittelt und ein Acetyl gefunden.

Die Sinapinsäure ist also einbasisch und zweiatomig.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

War die Sinapinsäure eine Butylengallussäure, so konnte sie durch concentrirte Jodwasserstoffsäure in Gallussäure übergeführt werden. Jodwasserstoffsäure wirkt bereits unterhalb ihres Siedepunktes energisch

[1]) Ann. d. Chem. 84, 10 ff. [2]) Diese Berichte 17, Ref. 230.

ein, wie an dem sich entwickelnden chloroformartigen Geruch zu erkennen ist. Das Alkyljodid wurde durch Siedepunktsbestimmungen (44.2°) und Analyse als Jodmethyl erkannt, während aus dem Rückstand eine gut charakterisirte Säure nicht erhalten wurde.

Eine quantitative Bestimmung ergab die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen. Die Sinapinsäure ist also sicher keine Butylengallussäure.

Nach den bisherigen Ermittelungen bleiben noch zwei Methingruppen unterzubringen; am naheliegendsten war, dass dieselben zusammen mit der Carboxylgruppe eine Seitenkette von der Structur .CH:CH.COOH bilden. Der Nachweis dieser Kette durch Aufhebung der doppelten Bindung mittels Brom oder Bromwasserstoff gelang nicht [1]), wohl aber nach Ueberführung in den Methyläther durch Aboxydiren der Seitenkette.

Methylsinapinsäuremethylester.

Eine Lösung von einem Molekül Sinapinsäure in Methylalkohol wurde mit 2 Mol. Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl in der Druckflasche bis zum Verschwinden des Niederschlages von basischem sinapinsaurem Natrium erhitzt (8 Stunden). Das Reactionsproduct wurde zur Bindung unveränderter Sinapinsäure mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Gelbliche, glänzende Blättchen vom Schmp. 91—91.5° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}O_5.CH_3$. Der Ester ist unzersetzt destillirbar.

Methylsinapinsäure.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali ist obiger Methylester leicht verseifbar. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure krystallisirt die Methylsinapinsäure in ansehnlichen Nadeln vom Schmp. 123.5—124° aus. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}O_5$.

Oxydation der Methylsinapinsäure.

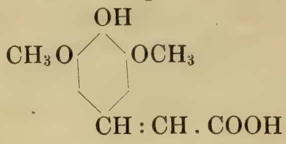
Die Methylsinapinsäure wurde in alkalischer Lösung bei 60—65° allmählich mit der berechneten Menge Kaliumpermangat oxydirt. Beim Erkalten der filtrirten, angesäuerten und eingeengten Lösung schieden sich lange, nadelförmige Krystalle aus, die sich durch Schmelzpunkt (167°), Elementaranalyse und Molekulargrösse als Trimethylgallussäure erwiesen.

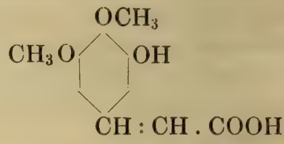
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$.

Procente:	C 56.60,		H 5.66.	
Gef. »	» 56.17,		» 5.63.	
Molekulargew. ber.	» 212	gef.	» 211.8.	

[1]) Cfr. Will, diese Berichte 16, 2118.

Hierdurch ist für die Sinapinsäure die Seitenkette .CH:CH.COOH bewiesen und es ergeben sich für dieselben die beiden Formeln:

I. 

II. 

Um zwischen beiden Formeln die Entscheidung zu treffen, boten sich verschiedene Wege. Durch G. Körner[1]) ist eine Dimethylgallussäure, die Syringasäure, bekannt, der wegen Ueberführung in Dioxychinondimethyläther, nachweislich die Formel I bezüglich der Stellung der Methoxylgruppen zum Hydroxyl zukommt. Gelang es die Sinapinsäure in eine Dimethylgallussäure überzuführen, so musste Formel I der Constitution entsprechen, wenn die erhaltene Säure identisch mit Syringasäure war, im andern Falle die Formel II. Gelang die Ueberführung in eine Dimethylgallussäure nicht, so konnte das Verhalten gegen Chromsäure noch Aufschluss über die Constitution geben, wobei obiger Dioxychinondimethyläther (Formel I) oder nicht (Formel II) entstehen konnte. Beide Wege haben, wenn auch zum Theil auf Umwegen, zum Ziele geführt.

Die Versuche, die Sinapinsäure selbst direct zu einer Dimeth gallussäure zu oxydiren, schlugen stets fehl. Die Gegenwart d freien Hydroxyls verhindert einen glatten Verlauf der Reaction[2] Es musste daher zuvor das Wasserstoffatom desselben durch ei Radikal ersetzt werden, wobei sich Aethyl als ungeeignet erwies, d es sich nicht glatt einführen liess; hingegen bot der Ersatz desselben durch Acetyl keine Schwierigkeit. Daher wurde die Acetylsinapinsäure das Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche.

Oxydation der Acetylsinapinsäure.

Die in Wasser unlösliche Acetylsinapinsäure wurde mit Wasser fein verrieben und bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach mit etwas mehr, als der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt, der geringe Ueberschuss durch Alkoholzusatz unschädlich gemacht. Die erhaltene Säure glich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in ihrem Aeusseren ganz der von mir dargestellten Acetylsyringasäure, unterschied sich aber durch den etwas niedrigeren und wenig scharfen Schmelzpunkt von letzterer, was offenbar durch eine beigemengte Verunreinigung bedingt war (Schmp. 167° und 181°). Die oxydirte Acetylsinapinsäure wurde daher durch Verseifen mit Barytwasser in Dimethylgallussäure übergeführt, deren hohe Krystallisationsfähigkeit eine leichte Reinigung erwarten liess.

---

[1]) Gaz. chim. ital. 18, 209—219.

[2]) Cfr. Tiemann, diese Berichte 8, 511.

Dimethylgallussäure.

Der Schmelzpunkt der aus Sinapinsäure erhaltenen Dimethylgallussäure stimmte nach zweimaligem Umkrystallisiren genau mit dem der Syringasäure überein (Schmp. 202°), ebenso das Aeussere (lange, biegsame, seidenglänzende Nadeln) und die Löslichkeitsverhältnisse. Elementaranalyse und Molekularbestimmung führten zur Formel $C_9H_{10}O_5$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_5$.

Procente: C 54.54, H 5.05.
Gef. » » 54.39, » 5.13.
Mol.-Gew. Ber. 198. Gef. 197.7.

Die Identität beider Säuren wurde ferner nachgewiesen durch das Verhalten gegen Eisenchlorid — rothbraune Färbung; gegen alkoholische Zinkacetatlösung — weisser, äusserst feiner, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Chlorammonium, löslich in Ammoniak; und gegen alkoholische Kupferacetatlösung — fein vertheilter rothbrauner Niederschlag, anscheinend eine Cuproverbindung, löslich in überschüssiger Essigsäure. Beide Salze waren zur Analyse nicht geeignet.

Die Methylester beider Säuren zeigten den Schmp. 83—84° und krystallisirten mit einem Mol. Wasser. Das neutrale Baryumsalz krystallisirt aus verdünnten Lösungen in der von Körner beschriebenen, Ferrocyankalium ähnlichen Form mit 3 Mol. Wasser, aus concentrirten in wasserfreien Krusten.

Der Sinapinsäure ist daher die Formel I zuzuerkennen.

Oxydation der Sinapinsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Bei der Parastellung des freien Hydroxyls zur Seitenkette stand zu erwarten, dass die Sinapinsäure, wie die Syringasäure und der Propylpyrogalloldimethyläther Hofmann's [1]), durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure in Dioxychinondimethyläther übergehen würde. Bei Anwendung von conc. Salpetersäure wurde eine bei 132—133° schmelzende, nicht näher untersuchte Nitroverbindung erhalten. Hingegen bewirkten Kaliumdichromat und Schwefel- oder Essig-Säure leicht die Bildung obigen Chinons, das dem Reactionsproduct durch Ausschütteln mit Chloroformäther entzogen wurde. Das Chinon wurde aus Eisessig in dicken, goldgelben Prismen vom Schmp. 249° (Hofmann 250°) erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure gab es die von Hofmann beschriebene, schön carmoisinrothe Färbung. Durch schweflige Säure wurde es in das bei 158° schmel-

[1]) Diese Berichte 8, 67 und 11, 332.

zende Hydrochinon übergeführt, dessen verdünnte wässrige Lösung beim Stehen an der Luft durch Oxydation wieder das Chinon ergab.

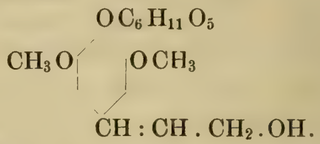
Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_8H_8O_4$.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_4$.

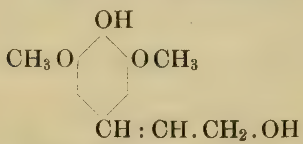
Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 57.27, » 4.88.

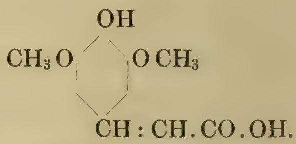
Zum Schluss sei auf die Beziehungen der Sinapinsäure zum Syringin hingewiesen. Das Syringin besitzt nach den Ermittelungen Körner's die Constitution



Demselben liegt also der Alkohol zu Grunde, dessen correspondirende Säure die Sinapinsäure ist;



Syringinin.



Sinapinsäure.

Der ausführliche Bericht über die Sinapinsäure wird binnen Kurzem im »Archiv der Pharmacie« erscheinen.

---

420. A. Hantzsch: Umlagerung bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide.

[Nach Versuchen der HHrn. A. Schleissing und M. Jäger.]

(Eingegangen am 12. October.)

Die ersten Andeutungen dieser eigenthümlichen intramolekularen Atomwanderung lassen sich einer bereits vor vierzehn Jahren erschienenen Arbeit von Silberstein über die Diazoderivate des symmetrischen Tribromanilins [1]) entnehmen. Danach entsteht aus Tribrombenzoldiazoniumnitrat, $C_6H_2Br_3 . N_2 . ONO_2$, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure neben anderen Producten Tribromdiazoniumchloriddibromid, $C_6H_2Br_3 . N_2 . ClBr_2$, dessen Bildung nur möglich ist, wenn aus einem Theil des Tribromsalzes das Brom aus dem Benzolkern getreten ist und sich an einen anderen Theil des Salzes angelagert hat.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **27**, 98.

Der wirkliche directe Nachweis eines intramolekularen Platzwechsels zwischen Brom und Chlor ist bereits vor mehr als Jahresfrist im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. A. Schleissing geliefert worden, und zwar gelegentlich der eingehenden Untersuchung der halogenreichen Diazoniumhaloïde, die sich vielfach abweichend von dem gewöhnlichen Diazoniumchlorid verhalten — worüber später berichtet worden soll. Die Darstellung des einfachen Tribromdiazoniumchlorids, $Br_3 . C_6H_2 . N_2 . Cl$, wollte Schleissing ebensowenig als früher Silberstein gelingen; er erhielt aber auffallender Weise anfangs bei der Diazotirung des gewöhnlichen Tribromanilins bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure in alkoholischer Lösung durch Fällen mit Aether gelbe explosible Salze, die nur ionisirbares Brom enthielten, also Bromide und nicht Chloride waren, und die andererseits durch Zersetzung mit Alkohol, ausser Tribrombenzol, noch wechselnde Mengen niedriger schmelzender Chlorbrombenzole ($C_6H_3ClBr_2$ und $C_6H_3Cl_2Br$) ergaben, die also nur durch eine anscheinend freilich sehr unregelmässig verlaufende Verdrängung des im Benzolkern befindlichen Broms durch das aus der Salzsäure stammende Chlor entstanden sein konnten. Endlich gelang es, unter gewissen sehr subtilen Bedingungen allerdings nicht das neutrale Tribromdiazoniumchlorid zu isoliren, wohl aber dessen Salzsäureadditionsproduct darzustellen von der Formel:

$$Br_3C_6H_2 . N_2 . Cl, HCl + 4 H_2O.$$

An diesem Salze liess sich nun die indirect nachgewiesene Atomwanderung direct beobachten: denn das weisse, an sich nicht selbstexplosible Salz wurde sehr rasch gelb und sehr explosiv; es verwandelte sich hierbei in Gemische von Chlorbromdiazoniumbromiden; es fand also ein direct wahrnehmbarer Austausch von Bromatomen des Benzolkerns gegen die extraradicalen Chloratome statt. Aehnliche Beobachtungen wurden hierauf auch bei den Diazoniumchloriden aus 2.4-Dibromanilin und 2.6-Dibrom-*p*-toluidin gemacht; doch ging der Umtausch hier viel langsamer von Statten.

Die anscheinend leicht zu realisirende glatte Umlagerung eines Bromdiazoniumchlorids in ein einheitliches Chlordiazoniumbromid gelang anfangs nicht. Schleissing erhielt im Gegentheil trotz vieler Bemühungen stets nur Gemische von Chlorbrom-Diazoniumbromiden, da diese Salze durch Zersetzung mit Alkohol stets Gemische von Chlorbrombenzolen, häufig neben unverändertem Tribrombenzol, lieferten. Diese Erscheinung ist natürlich für das saure Tribromdiazoniumchlorid, $Br_3C_6H_2 . N_2 . Cl, HCl$, dadurch zu erklären, dass ausser dem an der Diazogruppe gebundenen Chlor noch das der angelagerten Salzsäure, also sämmtliches ionisirbare Chlor an der Umlagerung theilnimmt:

$$Br_3C_6H_2 . N_2 . Cl, HCl = ClBr_2C_6H_2 . N_2 . Br + HCl,$$

$$ClBr_2C_6H_2 . N_2 . Br + HCl = Cl_2BrC_6H_2 . N_2 . Br + HBr,$$

wodurch also bereits Gemische zweier Salze entstehen. Da nun ausserdem die Atomwanderung leicht nur in alkoholischer Lösung erfolgt, Diazoniumsalze aber bekanntlich durch Alkohol auch leicht zersetzt werden, so ist es sehr wohl möglich, dass Theile des unveränderten Tribromchlorids oder auch des Dibromchlordiazoniumbromids bereits vor der Umlagerung zersetzt werden, wodurch sich die Schwierigkeit, reine Salze zu isoliren, bezw. der Umstand erklärt, dass durch Zersetzung der abgeschiedenen Bromide mit Alkohol anfangs stets wechselnde und bisweilen kaum trennbare Gemische von Chlorbrombenzolen neben Tribrombenzol entstanden. Auch gelang es anfangs durchaus nicht, die Bromatome des Benzolkernes, trotz überschüssiger Salzsäure, vollständig durch Chlor zu ersetzen, also z. B. aus Tribromdiazoniumchlorid Trichlorbenzol zu erhalten, wohl weil, wie später nachgewiesen wurde, die Umlagerungsgeschwindigkeit dieser Reaction in dem Maasse abnimmt, als bereits im Benzolkern Chlor an Stelle von Brom eingetreten ist.

In Weiterführung der Arbeit des Hrn. Schleissing ist es jedoch Hrn. M. Jaeger gelungen, die einzelnen Zwischenphasen der Atomwanderung, also die Chlorbrombenzolsalze und sogar die völlig chlorirten Salze aus verschiedenen mehrfach bromirten Diazoniumsalzen zu isoliren, also den Platzwechsel zwischen ionisirbarem Chlor und dem nicht ionisirbaren Brom des Benzolkerns Schritt für Schritt bis zu Ende zu verfolgen; ferner durch Vergleich des Verhaltens verschiedener Bromdiazoniumchloride die genaueren Bedingungen dieser Reaction und namentlich den Einfluss der Zahl und Stellung der Bromatome im Benzolkern auf ihre Ersetzbarkeit durch Chlor festzustellen. Hiernach gilt Folgendes:

Die Umlagerung von Brom-Diazoniumchloriden in Chlor-Diazoniumbromide lässt sich, wenn sie überhaupt eintritt, an den festen Salzen in allen Fällen ebenso wie bei dem zuerst entdeckten und oben beschriebenen Beispiele des Tribromdiazoniumchlorids dadurch direct wahrnehmen, dass alle halogenisirten Diazoniumchloride farblos und an sich nicht oder kaum selbstexplosiv, die entsprechenden Diazoniumbromide dagegen stets gelb und in hohem Grade explosiv sind. Uebergang eines farblosen, nicht explosiven Salzes in ein gelbes, explosives Salz bedeutet also stets Uebergang eines Bromdiazoniumchlorids in ein Chlordiazoniumbromid.

Der Einfluss der äusseren Bedingungen (Temperatur und Lösungsmittel) auf die Atomwanderung ist, wie zu erwarten, sehr bedeutend. Obgleich bekanntlich mit steigender Temperatur die Reactionsgeschwindigkeit stets wächst, so ist es doch in vorliegendem Falle besonders auffallend, wie geringe Temperaturerhöhungen genügen, um die Umlagerung fast momentan herbeizuführen, und natürlich auch umgekehrt, wie geringe Temperaturerniedrigungen sie zu

verhindern vermögen. So tritt beim Tribromdiazoniumchlorid selbst in ätherischer Suspension bei ca. + 8^0 das Chlor sehr rasch an die Stelle des Broms in den Benzolkern, was man an dem Gelbwerden erkennt, während bei + 5^0 das weisse Salz in der Aetherflüssigkeit ungefähr 3 Stunden intact erhalten werden kann. So wird auch in alkoholischer Lösung, in der die Umlagerung bei mittlerer Temperatur fast momentan eintritt, dieselbe unter 0^0 fast zum Stillstand gebracht.

Eine Temperaturerhöhung könnte danach zur Beschleunigung einer glatten und vollständigen Umlagerung dienlich erscheinen, wenn dadurch nicht auch andererseits die totale Zersetzung der Diazoniumsalze in Stickstoff, Aldehyd und Halogenbenzol befördert würde, die unter Umständen die Atomwanderung überwuchern kann. Daher ist der glatte und totale Austausch zwischen Chlor und Brom bei jedem Salze an gewisse, ziemlich enge Temperaturgrenzen gebunden.

Bei den festen, trocknen Salzen geht die Wanderung meist ziemlich langsam von Statten, sie fällt zudem meistens mit einer beginnenden Zersetzung des Salzes zusammen, die sich durch den Verlust völliger Wasserlöslichkeit zu erkennen giebt, während die Atomwanderung sich, wie oben bemerkt, durch die Gelbfärbung der vorher weissen Salze bemerkbar macht. Nur das bromreichste Salz, das farblose, nicht explosive saure Tribromdiazoniumchlorid $Br_3C_6H_2 . N_2 . Cl, HCl + 4H_2O$ lagert sich auch in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne gleichzeitige Zersetzung in ein Gemisch gelber, sehr explosiver Bromide um, und zwar so rasch, dass es mit Gefahr verbunden ist, das Salz länger als eine halbe Stunde im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur aufzubewahren.

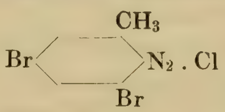
In wässriger Lösung findet die Umlagerung noch langsamer statt, als in festem Zustande; nur das veränderlichste Tribromchlorid lässt eine langsame Isomerisation wahrnehmen, indem die Menge der Chlorionen allmählich zurückgeht und an ihrer Stelle Bromionen erscheinen. Auch hier wirkt höhere Temperatur stark beschleunigend. Aber im Gegensatz hierzu schreitet die Umlagerung in alkoholischer Lösung, wie bereits bemerkt wurde, sehr rasch fort, so dass aus den meisten umlagerungsfähigen Bromchloriden schon durch Lösen in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und sofortigen Zusatz von Aether grosse Mengen von Bromiden ausgefällt werden. Eisessig scheint als Beschleunigungsmedium eine Zwischenstellung zwischen Wasser und Alkohol einzunehmen; doch wurden eingehende Versuche in dieser Richtung nicht angestellt.

Nicht unerhebliche Unterschiede in der Beständigkeit zeigen sich zwischen neutralen und sauren Lösungen der Brom-Diazoniumchloride. Stets vollzieht sich die Wanderung in saurer Lösung rascher, als in neutraler. Dasselbe gilt sogar für die festen Salze: denn das saure Salz des Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorids wird bedeutend

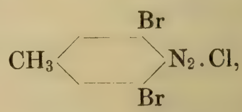
rascher in das gelbe Bromid verwandelt, als das neutrale Salz. Ueberhaupt wirkt jeder Ueberschuss von Salzsäure beschleunigend auf die Umlagerung, aber wohlvermerkt nicht katalytisch passiv, sondern in so fern activ, als das gesammte ionisirbare Chlor an der Wanderung theilnimmt und schliesslich in stark salzsaurer, alkoholischer Lösung das Brom des Kerns total verdrängt.

Der Einfluss der Constitution, d. i. der Zahl und Stellung der Bromatome im Benzolkern auf die Atomwanderung ist sehr charakteristisch. Wie bereits Schleissing durch vergleichende Versuche mit 2.4.6-Tribrombenzol-, 2.4-Dibrombenzol- und 2.6-Dibromtoluol-Diazoniumchlorid fand, wird mit zunehmender Zahl der Bromatome die Atomwanderung beschleunigt. In Vervollständigung dieser Erscheinung wurde ferner festgestellt, dass bei dem *p*-Bromdiazoniumchlorid die Atomverschiebung überhaupt nicht eintritt, während sie bei dem 2.4-Dibromdiazoniumchlorid und den 2.4- und 2.6-Dibromtoluoldiazoniumchloriden wenigsten in alkoholischer Lösung ziemlich leicht, immerhin aber kaum in festem Zustand vor sich geht. Dass sie endlich bei dem noch halogenreicheren 2.4.6-Tribromdiazoniumchlorid unter gewöhnlichen Bedingungen schon von selbst eintritt, wurde bereits mehrfach erwähnt. Also es findet bei Anwesenheit von nur einem Atom Brom keine, von 2 Bromatomen langsame und von 3 Bromatomen rasche Wanderung statt; mit der Zahl der Bromatome des Benzolkerns steigt also die Umlagerungstendenz sehr stark.

Dies gilt jedoch, wohlvermerkt, nur für die in Ortho- und Para-Stellung zur Diazoniumgruppe befindlichen Bromatome. Denn noch bedeutender, als die Zahl ist die Stellung der Bromatome von Einfluss. Die in Ortho- und Para-Stellung zum Diazonium befindlichen Bromatome werden also ausgetauscht; und zwar ohne dass sich ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen beiden Stellungen feststellen liess; immerhin scheint es, da von den zwei stellungsisomeren Dibromtoluoldiazoniumchloriden



und



das letztere etwas rascher umgelagert wird, als ob die Ortho-Stellung dem Austausch etwas leichter zugänglich sei.

Sicher aber ist die Meta-Stellung der Atomwanderung ganz ungünstig; denn im Gegensatz zu den bisher besprochenen Dibromsalzen mit besetzter Ortho- und Para-Stellung bleibt das isomere 3.5-Dibromdiazoniumchlorid, mit zwei in Meta-Stellung befindlichen Bromatomen, auch unter den der Atomwanderung günstigsten Bedingungen intact. Wieder zeigt sich also hier in neuer Form der allbekannte Gegensatz

zwischen Ortho- und Para-Derivaten einerseits und Meta-Derivaten andererseits. Wieder sind die in Ortho- und Para-Stellung befindlichen Atome reactionsfähig, die in Meta-Stellung befindlichen reactionslos; *o*- und *p*-Bromatome wandern aus und Chloratome treten an ihre Stelle, *m*-Bromatome dagegen verharren unbeweglich an ihrem Platze.

Der Verlauf der Atomwanderung ist in seinen einzelnen Phasen am einfachsten bei neutralen Dibromdiazoniumchloriden zu verfolgen. Hier gelang es bisweilen ohne Schwierigkeit, durch Austausch nur eines Bromatoms gegen ein einziges Chloratom, die primären Chlorbromdiazoniumbromide zu isoliren. Complicirter lagen die Verhältnisse bei den salzsauren Chloriden, weil sich hier, wie oben erwähnt, das gesammte ionisirbare Chlor an der Atomwanderung betheiligt, und schwierig trennbare Gemische chlorärmerer und chlorreicherer Diazoniumbromide erzeugt. Dies führt natürlich bei dem salzsauren Tribromchlorid zu den grössten Complicationen, so dass hier nur bisweilen einheitliche Zwischenproducte isolirt werden konnten, und man sich meist auf deren indirecten Nachweis: Ueberführung in die zugehörigen Halogenbenzole durch verdünnten Alkohol beschränken musste. Selbst die totale Verdrängung des im Kern gebundenen Broms durch Chlor (Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf die Salze in alkoholischer Lösung) ist deshalb schwierig zu realisiren, weil die Geschwindigkeit der Wanderung mit der Zahl der bereits eingewanderten Chloratome abnimmt und durch die längere Reactionsdauer auch die nur partiell umgelagerten Salze leicht in Halogenbenzole übergehen. Indess konnten doch aus den mehrfach bromirten Diazoniumsalzen wenigsten die zugehörigen mehrfach chlorirten Benzole gewonnen werden.

Allgemeine Bemerkungen über die intramolekulare Atomwanderung bei Diazoniumsalzen.

Die hier besprochene Verwandlung bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide, z. B.

$$Br_2C_6H_3\,.\,\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\,.\,Cl \longrightarrow ClBrC_6H_3\,.\,\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\,.\,Br$$

erinnert in jeder Weise an die von Hantzsch und Hirsch[1]) vor Kurzem entdeckte Verwandlung chlorirter bezw. bromirter Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride bezw. Bromide, z. B.

$$(Br,Cl)C_6H_4\,.\,\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\,.\,SCN \longrightarrow CNS\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\,.\,(Br,Cl).$$

Beide Reactionen verlaufen unter gleichen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur; am leichtesten in alkoholischer Lösung,

[1]) Diese Berichte 29, 947.

am schwersten in wässriger Lösung; beide werden durch überschüssige Säure beschleunigt, bei beiden wandern, wie Dr. Hirsch demnächst veröffentlichen wird, nur die in Ortho- und Para-Stellung befindlichen Halogenatome aus, die der Meta-Stellung bleiben unbeweglich. Zwischen beiden ist nur ein einziger, erheblicher, gradueller Unterschied vorhanden: da schon Monobrom- und Monochlor-Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride bezw. Bromide umgelagert werden, Monobromdiazoniumchloride aber nicht verändert werden, so zeigt sich daraus, dass das Rhodan eine noch grössere Neigung hat, an Stelle des Broms in den Benzolkern einzuwandern. Dem entsprechend vermag das Rhodan nicht nur das Brom, sondern auch das Chlor, das zufolge der vorliegenden Untersuchung statt des Broms in den Kern tritt, daraus zu verdrängen.

Diese Atomwanderungen, die hinsichtlich der Leichtigkeit ihres Eintritts wohl ohne Gleichen dastehen, unterscheiden sich ferner von den länger bekannten Wanderungen der erst in die Seitenkette eingetretenen negativen Gruppen in den Benzolkern (vergl. z. B. $C_6H_5 . NCl . NO_2 \rightarrow Cl(NO_2)C_6H_3 . NH_2$) dadurch, dass in vorliegendem Falle gleichzeitig mit dem Einwandern negativer Complexe (Cl, SCN) andere, aber ebenfalls negative Atome (Cl, Br) aus dem Kern heraus und an den Diazoniumstickstoff treten.

Aus dem Umstande, dass die hier besprochene Wanderung in alkoholischer Lösung am raschesten, in wässriger Lösung am langsamsten und bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung anscheinend gar nicht mehr stattfindet, dass also die Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Dissociation abnimmt, ergiebt sich, dass zwar die ionisirbaren, nicht aber die ionisirten Chloratome wandern Es erfolgt also beispielsweise die Reaction:

$$Br_3C_6H_2 . \underset{N}{\underset{\vdots}{N}} . Cl \rightarrow ClBr_2C_6H_2 . \underset{N}{\underset{\vdots}{N}} . Br$$

höchst wahrscheinlich innerhalb des undissociirten Salzmoleküls; denn sie wird in dem Maasse verlangsamt, als in Folge zunehmender Dissociation das ionisirbare Halogen wirklich ionisirt und gemäss der Formel:

$$Br_3C_6H_2 . \underset{N}{\underset{\vdots}{N}} (H_2O)_nCl$$

als Anion vom Kation durch das dazwischen geschobene Wasser abgedrängt wird. So vollzieht sie sich deshalb auch in der stark dissociirten wässrigen Lösung langsam, aber in der nach Versuchen von W. C. Davidson wenig dissociirten alkoholischen Lösung sehr rasch.

Dass die an das Diazonium gebundenen Haloïde, entsprechend ihrer Ionisirbarkeit, auch bei dieser Wanderung leicht beweglich sind, kann nicht überraschen; wohl aber erscheint in höchstem Grade auf-

fallend die leichte Beweglichkeit des im Kern befindlichen Broms, da sie dem bekannten Satze von der Indifferenz der im Benzolkern enthaltenen Halogenatome zu widersprechen scheint. Doch kommt hier wohl der Unterschied in Betracht, dass das Halogen der Halogenbenzole sich bei den gewöhnlichen Reactionen gegenüber einem zweiten Stoff ($NaOH$, $AgNO_3$), also nur bei bimolekularen Reactionen indifferent verhält, dass aber die vorliegende Atomumlagerung monomolekular ist und daher, wohl durch eine viel nähere Berührung der auszutauschenden Gruppen, den Austausch begünstigen dürfte.

Nicht recht ersichtlich ist aber der wirkliche Grund, weshalb sich die Bromdiazoniumchloride in die Chlordiazoniumbromide umzulagern streben, zumal bei dieser Umlagerung weniger explosible Salze in explosiblere, also an sich weniger beständige Salze übergehen.

Hervorzuheben ist aber, dass diese leichte Atomwanderung in allen Fällen nur für Phenyl-Diazoniumsalze und nicht für die entsprechenden Phenyl-Ammoniumsalze, also z. B. wohl für das Salz des Tribromdiazoniums, nicht aber für das salzsaure Tribromanilin gilt [1]).

Andererseits scheint sie aber auch gerade nur für Diazoniumsalze und nicht für echte Diazoverbindungen (Syn- oder Antikörper) charakteristisch zu sein; denn sie vollzieht sich gerade in sauren Lösungen, in denen der Diazoniumtypus intakt bleibt, und ist bei keinem der zahlreich untersuchten halogenisirten Syn-Diazocyanide beobachtet worden. Vielleicht ist also die intramolekulare Atomwanderung ebenso charakteristisch für den Diazoniumtypus, wie der intramolekulare Zerfall für den Syndiazotypus.

Experimentelles.

Die Darstellung der als Ausgangsmaterialien dienenden Bromdiazoniumchloride ist im Wesentlichen bereits in meiner Publication »über saure Diazoniumchloride« [2]) gegeben worden, woselbst auch das

[1]) Wie Wegscheider soeben publicirt hat (Wien. Monatsh. f. Chemie, Juni 1897) wird *s*-Tribromanilin allerdings durch concentrirte Salzsäure bei 200° zum Theil in *s*-Trichloranilin verwandelt. Diese Reaction ist indess, abgesehen davon, dass sie erst bei sehr hoher Temperatur stattfindet, der Umlagerung von Tribromdiazoniumsalz in Trichlordiazoniumsalz deshalb nicht vergleichbar, weil sie im Gegensatz zu letzterer auch umgekehrt verläuft, da auch Trichloranilin durch überschüssige Bromwasserstoffsäure in Tribromanilin verwandelt wird, es sich also hier um eine reciproke Massenwirkung handelt.

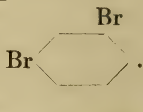
[2]) Diese Berichte 30, 1153.

einfach saure Tribrombenzoldiazoniumchlorid $Br_3C_6H_2 . N_2 . Cl, HCl + 4H_2O$, sowie das einfach saure Dibrom-*p*-Toluoldiazoniumchlorid $Br_2C_6H_2(CH_3) . N_2 . Cl, HCl + 2H_2O$ nebst dem zugehörigen neutralen Salze beschrieben worden sind. Nur mag nochmals vor den halogenisirten Diazoniumbromiden und namentlich vor dem Tribrombromid $Br_3C_6H_2 . N_2 . Br$ gewarnt werden, da diese Salze in reinem und trocknem Zustand entgegen der Angabe Silberstein's zu den gefährlichst zu handhabenden Stoffen gehören, und meist schon bei leisester Berührung ähnlich wie Chlorstickstoff explodiren[1]).

Auf Atomwanderung untersucht wurden ausser dem Diazoniumchlorid aus 2.4.6-Tribromanilin noch die Chloride aus den dibromirten Basen 2.4-Dibromanilin, 2.4-Dibrom-*o*-toluidin und 2.6-Dibrom-*p*-toluidin, sowie, wenngleich erfolglos, die Chloride des diazotirten 3.5-Dibromanilins und des 4-Monobromanilins.

Um mit den bromärmsten Salzen zu beginnen, ist der Vollständigkeit halber hervorzuheben, dass im *p*-Bromdiazoniumchlorid $BrC_6H_4 . N_2 . Cl$ auch unter den zur Umlagerung günstigsten Bedingungen, nämlich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Salzes, niemals das Brom des Kerns gegen Chlor ausgetauscht werden konnte.

Diazoniumhaloide aus 2.4-Dibromanilin und deren Umlagerung.

2.4-Dibromdiazoniumchlorid  $. N . Cl (+ H_2O)$.

Dieses bisher noch nicht beschriebene Salz wird aus 2.4-Dibromanilin nach der mehrfach angegebenen Methode durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische oder ätherische Lösung und Diazotiren mit Amylnitrit bei etwa + 5° in schönen farblosen Nadeln, und zwar zunächst krystallwasserhaltig, erhalten. Das Salz reagirte nach viertelstündigem Stehen über Kali neutral und entsprach dann der Formel $Br_2C_6H_3 . N_2 . Cl + H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.21.
Gef. » » 11.19, 11.21, 11.39.

Im Exsiccator hielt es sich bei gewöhnlicher Temperatur fast drei Tage, ohne umgelagert zu werden; nur war es hierbei in das wasserfreie Salz übergegangen, welches übrigens auch durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether entsteht.

[1]) Wie unberechenbar manche Diazoverbindungen sind, dafür liefert sogar das gewöhnliche Diazoniumchlorid ein schlagendes Beispiel. Dieses viele hundert Male dargestellte und bisher harmlose Salz explodirte ein einziges Mal anscheinend spontan unter heftigster Detonation.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.89.
Gef. » » 11.83, 11.76.

Auch das wasserfreie Salz hielt sich noch weitere drei Tage rein weiss. Als sich alsdann die Umlagerung durch schwache Gelbfärbung anzeigte, war es gleichzeitig auch schon etwas zersetzt, d. i. nicht mehr klar in Wasser löslich.

Auch in wässriger Lösung tritt der Austausch der Halogene kaum merklich ein; denn das nach einstündigem Stehen gefällte Halogensilber (0.4534 g) verlor durch Glühen im Chlorstrom nur 0.0006 g, bestand also aus 99.5 g AgCl und 0.5 g AgBr. Wohl aber lagert sich das Salz in alkoholischer Lösung ziemlich leicht um; das nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lösung gefällte Halogensilber enthielt nur noch rund 40 pCt. AgCl, dafür aber bereits fast 60 pCt. AgBr.

Als erstes Umlagerungsproduct erhält man das gelbe

2.4-Chlorbrom-Diazoniumbromid, $ClBrC_6H_3 . N_2 . Br$,

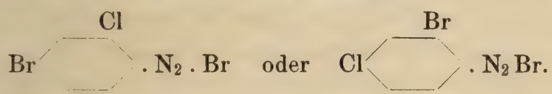
aus dem isomeren farblosen Dibromchlorid glatt folgendermaassen: Man lässt die alkoholische Lösung des letzteren Salzes reichlich zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt aber zweckmässig des Nachts etwas ab, um einer eventuellen Stickstoffentwickelung vorzubeugen, und fällt dann mit absolutem Aether. Das Chlorbrombromid fällt hierbei als gelbes, in Alkohol schwer lösliches krystallinisches Pulver nieder, während etwa unverändertes Dibromchlorid als viel leichter löslich in der Mutterlauge zurückbleibt.

Analyse: Ber. Procente: ionisirbares Brom 26.77.
Gef. » » » 26.63, 26.71.

Dieses wie stets durch Titration nach Volhard bestimmte ionisirbare Halogen bestand zufolge des Glühens einer Probe im Chlorstrom auch wirklich fast nur aus Brom, denn es wurde so gefunden:

in 100 pCt. Halogensilber: AgBr 99.5 pCt., AgCl 0.5 pCt.

Für dieses Chlorbrombromid sind, seine Einheitlichkeit vorausgesetzt, je nachdem das Cl in die Ortho- oder in die Para-Stellung eingewandert ist, zwei Structurformeln möglich:



Leider lässt sich diese nicht uninteressante Frage deshalb nicht einfach lösen, weil keines der beiden isomeren, durch Kupferbromür zu erwartenden Dibromchlorbenzole bekannt ist.

2.4-Dichlordiazoniumbromid, $Cl_2C_6H_3 . N_2 . Br$

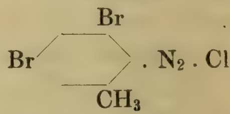
entsteht als Endproduct des Halogenaustausches aus dem Dibromchlorid, wenn man dessen alkoholische Lösung mit Salzsäuregas

sättigt und nach mehrstündigem Stehen mit absolutem Aether fällt. Gelbes, in Alkohol etwas leichter als das Bromchlorbromid lösliches, mikrokrystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. Procente: Ionisirbares Brom 31.49.
Gef. » » » 31.70, 31.53, 31.40.

Diazoniumhaloide aus 2.4-Dibrom-*o*-toluidin und deren Umlagerung.

Dibrom-*o*-toluidin, aus *o*-Toluidin durch Zufügen von 4 At. Brom in Eisessiglösung vom Schmp. 47° erhalten, lieferte durch Diazotirung in alkoholischer Lösung bei etwa 0° mit Amylnitrit bei Anwesenheit überschüssigen Chlorwasserstoffs das durch Aether fällbare

Dibrom-*o*-toluoldiazoniumchlorid 

und zwar zunächst als drittelsaures Salz $3(Br_2C_6H_2(CH_3).N_2.Cl) + HCl$. Farblose, leicht lösliche Nadeln von stark saurer Reaction.

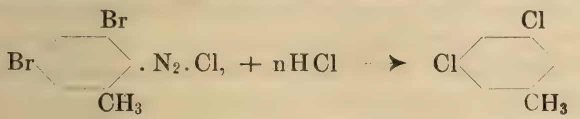
Analyse: Ber. Procente: Ionisirbares Chlor 14.57.
Gef. » » » 14.49, 14.38.

Durch mehrmaliges Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether entstand das neutrale Salz $Br_2C_6H_2(CH_3).N_2.Cl$, welches sich einfacher auch direct durch Diazotirung des aus ätherischer Lösung der Base durch Salzsäuregas gefällten und abfiltrirten Chlorhydrates, also bei Ausschluss überschüssiger Salzsäure, erhalten lässt.

Analyse: Ber. Procente: Ionisirbares Chlor 11.36.
Gef. » » » 11.45, 11.35.

Die Umlagerung des Toluolsalzes im festen Zustande scheint etwas schneller, als beim entsprechenden Dibrombenzolsalz, aber ebenfalls nur unter gleichzeitiger Zersetzung zu verlaufen, da die nach etwa zwei Tagen gelb gewordene Krystallmasse sich nur unter Trübung in Wasser löste. Die ebenfalls etwas beschleunigte Umlagerung in alkoholischer Lösung, die also nur durch das in Orthostellung eingeführte Methyl bedingt sein kann, führte bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure in der beim Dibrombenzoldiazoniumchlorid beschriebenen Weise zum gelben Chlorbromtoluoldiazoniumchlorid, $ClBrC_6H_2(CH_3).N_2.Br$, das jedoch noch erhebliche Mengen von Chlorid enthielt, da das ausgefällte Halogensilber in einer Probe ausser 92.8 pCt. AgBr noch 7.2 pCt. AgCl enthielt. Auch das bei Anwesenheit von Salzsäuregas als Endproduct erhaltene Dichlortoluoldiazoniumbromid, $Cl_2C_6H_2(CH_3).N_2.Br$, konnte bei verschiedenen Versuchen nicht völlig rein erhalten werden. Man begnügte sich deshalb mit dem indirecten Nachweise, dass auch hier das Brom völlig

durch Chlor verdrängt wird: durch Zersetzen der nach mehrtägigem Stehen in alkoholischer Chlorwasserstofflösung gefällten gelben Salze mit Alkohol und Uebertreiben mit Wasserdampf entstand, allerdings neben anderen, höher schmelzenden Chlorbromtoluolen, auch symmetrisches Dichlortoluol vom Schmp. 26.5° (angegeben 26°). Letzteres kann aber in guter Ausbeute und ganz rein einfacher direct aus dem Dibromtoluoldiazoniumchlorid, unter Umgehung der intermediär gebildeten Salze, folgendermaassen erhalten werden: Man leitet etwa 3 Stunden Chlorwasserstoff unter Kühlung in die alkoholische Lösung des Dibromsalzes, erwärmt bis schliesslich zum Sieden, fällt mit Wasser und krystallisirt mehrmals aus verdünntem Alkohol um, wobei geringe Mengen des etwas schwerer löslichen Chlorbromtoluols entfernt werden. Alsdann schmolz das Dichlortoluol scharf bei 26°. Hiermit ist also die totale Verdrängung des Broms beim Dibrom-*o*-toluoldiazoniumchlorid durch Chlor nachgewiesen:



Diazoniumhaloide aus 2.6-Dibrom-*p*-toluidin und deren Umlagerung.

Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorid ist als einfach saures, drittelsaures und neutrales Salz bereits beschrieben worden[1]). Nachgetragen sei nur die Analyse des am einfachsten aus reinem salzsauren Dibrom-*p*-toluidin erhaltenen neutralen Salzes:

Analyse: Ber. für $Br_2C_6H_2(CH_3) . N_2 . Cl$.

Procente: Cl 11.36.

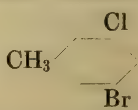
Gef. » » 11.31, 11.42, 11.49.

Das 2.6-Dibrom-*p*-toluolsalz lagert sich entschieden unter allen Bedingungen rascher um, als das isomere 2.4-Dibrom-*o*-toluol- und das 2.4-Dibrombenzol-Salz. Denn während letztere beiden sich im festen Zustande nur nach Tagen oberflächlich und unter partieller Zersetzung in Bromide umwandeln, färbt sich das farblose 2.6-Dibrom-*p*-diazotoluolsalz im Exsiccator schon nach einigen Stunden schwach und alsdann immer intensiver gelb, bleibt aber immer noch klar in Wasser löslich; es wird also ohne Zersetzung partiell in ein Bromid verwandelt. Auch in den wässrigen Lösungen treten ziemlich rasch Bromionen auf, und zwar beim sauren Salz entschieden noch rascher, als beim neutralen Salz. So enthielt z. B. das aus der wässrigen Lösung des neutralen Salzes nach sechsstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Halogensilber 2.5 pCt. Brom-

[1]) Diese Berichte 30, 1157.

silber, während fast dieselbe Menge Bromsilber (2.8 pCt. des gesammten Halogensilbers) aus der Lösung des einfach sauren Salzes schon nach einer Stunde gefällt wurde. Aehnliche Unterschiede treten auch in alkoholischer Lösung hervor, worüber jedoch genau vergleichende Versuche nicht angestellt, sondern vor allem nur die Zunahme der Reactionsgeschwindigkeit gegenüber der wässrigen Lösung constatirt wurde. So wurde z. B. aus der alkoholischen Lösung des neutralen Salzes schon nach einer Stunde ein Halogensilber, welches zu 73.4 pCt. aus AgBr bestand, aus der des sauren Salzes unter annähernd gleichen Bedingungen ein solches mit 76.7 pCt. AgBr gefällt.

Die Versuche zur Isolirung der durch Atomwanderung erzeugten Diazoniumbromide wurden deshalb abgebrochen, weil die aus alkoholischer Lösung ausgefällten braunen Salze sich auffallender Weise auch nach gründlichem Auswaschen mit organischen Flüssigkeiten fast niemals klar in Wasser lösten und auch durch Zersetzung mit warmem Alkohol nicht einheitliche Halogenbenzole lieferten. Doch liess sich auch hier der Nachweis liefern, dass die beiden Orthobromatome vollständig durch Chlor ersetzt werden können, wenn man von der Isolirung der intermediär gebildeten Salze absieht, und man das gebildete 2.6-Dichlortoluoldiazoniumbromid auch hier durch Ueberführung in Dichlortoluol nachweist. Man leitet zu diesem Zwecke in die alkoholische Lösung des Dibromtoluoldiazoniumchlorids erst bei 0° etwa 3 Stunden lang Salzsäure ein, lässt noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und erwärmt schliesslich sehr langsam am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der Stickstoffentwickelung. Alsdann erhält man durch Fällung mit Wasser sofort reines symmetrisches Dichlortoluol vom Schmp. 26° in Form weisser Nadeln.

Durch dieselbe Behandlung des sauren Chlorids in rein alkoholischer Lösung, also bei Ausschluss überschüssiger Salzsäure, entsteht neben etwas Dichlortoluol vom Schmp. 26° ein sehr ähnliches, etwas höher schmelzendes und etwas schwerer lösliches Product vom Schmp. 32—34°, vermuthlich Chlorbromtoluol , als Zersetzungsproduct des primär zu erwartenden Chlorbromdiazoniumbromids.

P h y s i k a l i s c h e M o d i f i c a t i o n e n d e r 2.6-D i h a l o g e n-*p*-t o l u o l d i a z o n i u m b r o m i d e. Das oben flüchtig erwähnte, primäre Umlagerungsproduct des Dibromtoluolchlorids, d. i. das Chlorbromtoluoldiazoniumbromid $ClBr . C_6H_2(CH_3) . N_2 . Br$, vor allem aber das viel leichter zugängliche Dibromtoluoldiazoniumbromid $Br_2C_6H_2(CH_3) . N_2 . Br$ tritt in zwei Modificationen auf, die sich bei anscheinender

Gleichheit aller übrigen Eigenschaften nur durch ihre Farbe unterscheiden. Es existirt je ein gelbes und ein braunes Salz.

Das Dibromtoluoldiazoniumbromid, in üblicher Weise durch Diazotiren von Dibrom-*p*-toluidin mit Bromwasserstoff erhalten, fällt, wie sich durch oft wiederholte Versuche bestätigte, aus der alkoholischen Diazotirungsflüssigkeit durch sofortigen Zusatz von Aether stets in gelben Kryställchen, während das braune Salz meist erst nach längerem Stehen der Lösung in Eis durch Aether ausgeschieden wird. Beide Salze lösen sich, frisch bereitet, völlig klar und farblos in Wasser, reagiren beide völlig neutral und besitzen die Zusammensetzung des neutralen Bromids:

1) Gelbes Salz, ionisirbares Brom, Ber. Procente: 22.40, Gef. 22.27, 22.03.
2) Braunes Salz, » » » » » » 22.13, 22.08.

Der minimale Fehlbetrag von Brom bei beiden Salzen ist auf Spuren adhärirender Feuchtigkeit zurückzuführen, die deshalb unvermeidlich waren, weil beide Bromide sich in völlig trocknem Zustand sehr leicht zersetzen.

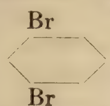
Beide Salze bilden rhomboëderähnliche Kryställchen und sind völlig trocken sehr explosiv; in Capillarröhrchen erhitzt ersetzen sich beide bei 97—98° unter scharfem Knall. Durch Erwärmen mit Alkohol geben beide 3.5-Dibromtoluol vom Schmp. 39°, beim Stehen im Exsiccator 3.4.5-Tribromtoluol vom Schmp. 88—89°.

Das braune Salz beginnt, ins directe Sonnenlicht gebracht, sofort in das gelbe Salz, ohne sichtbare Aenderung der Krystallform, überzugehen, und war, wenn es nicht zu lange exponirt worden war, immer noch klar in Wasser löslich. Derselbe Uebergang fand auch beim Fällen der alkoholischen Lösung des braunen Salzes mit Aether statt, wobei stets das gelbe Salz resultirte. Dagegen gelang es nicht, letzteres in ersteres zurückzuverwandeln. Das braune Salz ist also die labile, das gelbe Salz die stabile Modification. Bei der Gleichheit aller übrigen Eigenschaften sind diese nur durch Farbe (und wohl auch durch Krystallform) unterschiedenen Salze wohl sicher nur als physikalische Modificationen zu deuten, ähnlich wie das gelbe und das rothe Quecksilberjodid.

Diazoniumchloride aus 3.5-(*m*)-Dibromanilin.

Aus *m*-Dibromanilin entsteht nach Diazotirung in stark salzsäurehaltigem Alkohol durch Aether bei 0° zuerst krystallwasserhaltiges

Einfachsaures 3.5-Dibromdiazoniumchlorid,



$. N_2 . Cl, HCl + 4 H_2O.$

Analyse des lufttrocknen Salzes:

Ber. Procente: Cl 17.53.
Gef. » » 17.55, 17.45.

Beim Stehen über Kali bis zur Gewichtsconstanz war es nach drei Tagen übergegangen in das drittelsaure Salz $(Br_2C_6H_3 . N_2 . Cl)_3 + HCl$:

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.23.
Gef. » » 15.35, 15.41, 15.45.

Aus diesem entstand endlich durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether das neutrale Salz $Br_2C_6H_3 . N_2 . Cl$.

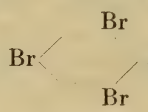
Analyse: Ber. Procente: Cl 11.89.
Gef. » » 11.86, 11.71, 12.08.

Umlagerungsversuche. Das neutrale, rein weisse Salz hielt sich etwa vier Tage unverändert im Exsiccator, d. i. es blieb wasserlöslich. Als es hierauf sich zu zersetzen anfing, war doch nie Gelbfärbung als sichtbares Zeichen der beginnenden Atomwanderung wahrzunehmen. Aber auch unter den dem Platzwechsel günstigsten Bedingungen, unter denen bei den Ortho- und Para-Derivaten das Chlor vollkommen das Brom im Kern verdrängt, also beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Dimetasalzes wurde auch nach tagelangem Stehen stets nur das ursprüngliche, rein weisse Dibromdiazoniumchlorid wieder gefällt: denn in dessen durch Silbernitrat gefälltem Halogensilber liess sich keine Spur von Bromsilber nachweisen. Ebenso lieferte dieses regenerirte Salz beim Eintragen in heisse Kupferbromürlösung sofort reines 1.3.5-Tribrombenzol vom Schmp. 119°.

Die Atomwanderung scheint demnach in der Metastellung unmöglich zu sein.

Diazoniumhaloïde aus 2.4.6-Tribromanilin und deren Umlagerung.

Die sehr subtile Darstellung des sich ausserordentlich rasch umlagernden, einfach sauren Tribromdiazoniumchlorids,



$. N_2 . Cl, HCl + 4 H_2O$

aus gewöhnlichem Tribromanilin ist schon früher[1]) gegeben worden. Hinzuzufügen ist, dass die Operation nur mit 0.5 bis höchstens 1 g des Tribromanilins auszuführen ist, da sie sonst fast regelmässig misslingt, und statt des rein weissen Chlorids fast stets bereits umgelagerte, gelbe Diazoniumbromide ergiebt. Diazotirt man statt in Aether, in Eisessiglösung bei geringerem Salzsäureüberschuss, so entsteht meist statt des einfach sauren, das drittelsaure Chlorid $(Br_3C_6H_2 . N_2 . Cl)_3, HCl$. Man löst weniger, als 1 g Tribromanilin in Eisessig, leitet Salzsäure ein, kühlt bis zur beginnenden Erstarrung

[1]) Diese Berichte 30, 1156.

der Lösung ab, fügt überschüssiges Amylnitrit hinzu, wodurch sich das suspendirte salzsaure Tribromanilin sehr rasch löst, und fällt sofort mit gut gekühltem, absolutem Aether. Das drittelsaure Salz unterscheidet sich vom einfach sauren nur durch seine grössere Beständigkeit; die durch Gelbfärbung angezeigte Atomwanderung macht sich erst nach etwa 4—5 Stunden bemerkbar, während sie beim einfach sauren Salz bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan beginnt.

Analyse: Ber. für $(C_6H_2Br_3N_2Cl)_3$, HCl.

Procente: Cl 12.14.

Gef. » » 12.32, 12.65, 12.10.

Dasselbe Salz entsteht auch unter ähnlichen Bedingungen bei der Diazotirung in absolut alkoholischer Lösung, jedoch nur bei guter Kühlung auf etwa -5^0, was zugleich ein Zeichen dafür ist, dass die über 0^0 rapid verlaufende Atomwanderung unter 0^0 zum Stillstand gebracht wird. Analyse des so erhaltenen Salzes:

Ber. Procente: Cl 12.14.

Gef. » » 12.10. 12.35.

Die vielen erfolglosen Versuche zur Darstellung des neutralen Tribromdiazoniumchlorids sollen nicht angeführt werden: hierbei bildete sich entweder Hexabromdiazoamidobenzol, oder es blieb Tribromanilin unverändert, oder es trat Umlagerung in Bromid ein.

Umlagerung. Dieselbe macht sich bei diesem Salze, welches an allen drei der Einwanderung des Chlors zugänglichen Stellen des Benzolkerns Bromatome enthält, schon im festen Zustande sehr rasch bemerklich, namentlich bei dem einfach sauren Salze. Nur die sofort mit Silbernitrat gefällte Lösung des ganz frisch bereiteten und noch blendend weissen Salzes enthält noch keine Bromionen; denn das entstandene Halogensilber blieb beim Erhitzen im Chlorstrome unverändert, oder verlor höchstens einige Milligramme an Gewicht; in Uebereinstimmung damit lieferte das Filtrat vom Chlorsilber durch Erwärmen mit Alkohol sofort reines Tribrombenzol vom Schmp 119°. Dasselbe Salz ergab aber nach vierstündigem Stehen im Exsiccator, wobei es gelb geworden war, auf 100 pCt. gefälltes Halogensilber nur noch 92 pCt. AgCl neben 8 pCt. AgBr; es war also die Zahl der ionisirbaren, aus dem Benzolkern stammenden Bromatome auf Kosten der Chloratome schon erheblich gewachsen. Weiter liess sich die Atomwanderung hier deshalb nicht verfolgen, weil sich das feste Salz bei noch längerem Stehen immer stärker zersetzte, bezw. explodirte. In wässriger Lösung geht der Halogenaustausch anscheinend langsamer vor sich; denn gleiche Volumina ein und derselben wässrigen Lösung des frischen Salzes ergaben bei Prüfung des ausgefüllten Halogensilbers auf Brom:

augenblicklich:	AgBr:	0.0 pCt.	AgCl	100.0 pCt.
nach 8 Stunden:	»	3.1 »	»	96.9 »
» 24 »	»	7.4 »	»	92.6 »

Die bei gewöhnlicher Temperatur langsam verlaufende Reaction wird aber durch Temperaturerhöhung erheblich beschleunigt. Eine frisch bereitete, wässrige Lösung ergab nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei sie völlig klar blieb und keinen Stickstoff entwickelte, AgBr 11.6, AgCl 88.4 pCt.

Dass in alkoholischer Lösung der Platzwechsel zwischen Chlor und Brom mit ausserordentlicher Geschwindigkeit vor sich geht, ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

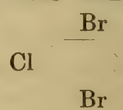
Frisch bereitetes, weisses Chlorid in kaltem Alkohol gelöst; sofort mit Sibernitrat gefällt. Das Halogensilber bestand zufolge Glühens im Chlorstrom nur noch aus 64.6 pCt. AgCl, neben bereits 35.4 pCt. AgBr.

Aus gleich bereiteter Lösung wurde durch Aether ein rein gelbes, trocken höchst explosibles Salz gefällt; das aus diesem erhaltene Halogensilber war reines Silberbromid, das gelbe Salz bestand also ausschliesslich aus Diazoniumbromiden. Dieselben waren, obgleich die Atomwanderung nach dem erst angeführten Versuch noch nicht vollständig sein konnte, doch als schwerer löslich ausgefallen, während die noch unveränderten Chloride in der Mutterlauge geblieben waren.

Wie im allgemeinen Theil erörtert, lassen sich die einzelnen Zwischenproducte der Atomwanderung hier nur schwer isoliren. Das primäre Umlagerungsproduct

Dibromchlorbenzoldiazoniumbromid, $Br_2Cl\,C_6H_2 . N_2 . Br$,

bildet sich, wie erst nach vielen erfolglosen Versuchen ermittelt wurde, wenigstens annähernd rein, wenn saures Tribromchlorid bei + 6° in absolutem Alkohol gelöst und sofort mit wenig Aether versetzt wird. Innerhalb dieser nur wenige Secunden beanspruchenden Operation ist ganz vorwiegend nur ein Chloratom in den Kern eingetreten und ein Bromatom ausgewandert. Denn das so ausgefällte, gelbe, explosible Salz liess sich zwar direct schwer auf Einheitlichkeit untersuchen; indirect wurde aber die obige Formel dadurch festgestellt, dass sich das ionisirbare Halogen ausschliesslich als Brom erwies und dass beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit etwas Alkohol fast reines

symmetrisches Dibromchlorbenzol 

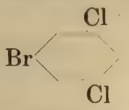
, Schmp. 96°, gewonnen wurde.

Analyse: Ber. Procente: Br 59.15, Cl 13.12.
Gef. » » 58.97, » 12.88.

Da dieses Halogenbenzol noch nicht bekannt war, wurde es zur sicheren Identificirung auch aus Metadibromanilin bezw. durch Ein-

tragen des 3,5-Dibromdiazoniumchlorids in heisse Kupferchloridlösung dargestellt und ebenfalls vom Schmp. 96° erhalten.

Analyse: Gef. Procente: Br 59.06, Cl 13.01.

Das zweite Umlagerungsproduct, Dichlorbromdiazoniumbromid, $Cl_2BrC_6H_2 . N_2 . Br$, ist nach verschiedenen vorläufigen Versuchen noch schwieriger zu isoliren; es wurde indess wenigstens durch sein Zersetzungsproduct mit Alkohol, d. i. durch das symmetrische Dichlorbrombenzol  nachgewiesen: wird einfach saures Tribrombenzoldiazoniumchlorid etwa 5—6 Stunden in alkoholischer Lösung bei etwa 6—8° sich selbst überlassen und hierauf sehr langsam bis zum Auflösen der Stickstoffentwickelung am Rückflusskühler erwärmt, so wird durch Ausfällen mit Wasser ein Halogenbenzol erhalten, als dessen Hauptbestandtheil durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das obige Dichlorbrombenzol vom Schmp. 82—84° nachgewiesen wurde.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Cl_2Br$.

Ber. Procente:	Cl 31.41,	Br 35.40.
Gef. »	» 31.49,	» 34.82.

Der totale Ersatz der drei Bromatome durch Chlor liess sich erst nach vielfachen vergeblichen Versuchen durchführen, da anfangs trotz vieler Variationen noch bromhaltige Diazoniumsalze, bezw. durch deren Zersetzung mit Alkohol Gemische von Chlorbrombenzolen resultiren. Als etwas unreines saures Trichlordiazoniumchlorid war vielleicht das Salz anzusehen, welches einmal erhalten wurde, als das Tribromchlorid in alkoholischer Lösung unter 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach mehrstündigem Stehen mit Aether gefällt wurde. Es stellte ein weisses, in Wasser leicht lösliches Salz von saurer Reaction dar, das sich selbst nach 24-stündigem Stehen über Kali kaum gelb gefärbt hatte und in Wasser noch löslich war, alsdann aber nur noch sehr schwach sauer reagirte. Zufolge der Chlorbestimmung dürfte anfangs das einfach saure Chlorid vorgelegen haben, das zuerst in drittelsaures und schliesslich fast in neutrales Salz übergegangen war.

Gef. nach 1/4 St.	Cl 24.81, 24.34.	Ber. f.	saures	Salz	Cl 25.41 pCt.
» » 15 »	» 18.82.	» »	drittels.	»	» 18.47 »
» » 24 »	» 15.78, 15.97.	» »	neutral.	»	» 14.50 »

Sicher entsteht aber durch Zersetzung dieses Endproductes (unter Verzicht auf seine Isolirung) symmetrisches Trichlorbenzol vom Schmp. 63.5°, wenn die nach obiger Vorschrift behandelte Lösung nicht mit Aether ausgefällt, sondern nach **mehrstündigem** Stehen sehr vorsichtig bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung

am Rückflusskühler (wegen der Flüchtigkeit des Trichlorbenzols) erwärmt und dann mit Wasser gefällt wird; bei einigen Versuchen musste es noch von etwas schwerer löslichem Dichlorbrombenzol (gef. Schmp. 82—84°) durch Umkrystallisiren aus warmem verdünntem Alkohol getrennt werden.

Die Analyse wurde durch Glühen des nach Carius erhaltenen Halogensilbers im Chlorstrom ausgeführt; hierbei ergab sich:

für Trichlorbenzol (Schmp. 63—64°)	Gef. Proc.	Cl 58.29,	Br 0.54.
	Ber. »	» 58.69,	» —

wonach dem Trichlorbenzol noch etwa 1 pCt. Dichlorbrombenzol beigemengt war.

Ausser diesen normalen Producten der Halogenwanderung, den Diazoniumbromiden, entsteht unter gewissen Bedingungen aus salzsaurem Tribromdiazoniumchlorid bisweilen auch, durch etwas abweichende Atomverschiebung, nicht ein gelbes Bromid, sondern ein weisses Chlorid, dem allerdings die Bildung eines ephemeren gelben Salzes vorausgeht. Dieses Salz ist

Dibromchlor-Diazoniumchlorid, $Br_2ClC_6H_2.N_2Cl + 4H_2O$.

Wurde saures Tribromchlorid, $Br_3C_6H_2.N_2.Cl, HCl + 4H_2O$, mit gewöhnlichem, nicht gekühltem Aether übergossen und ausgewaschen, so färbte sich das weisse Salz sofort gelb, nach dem Absaugen des Aethers aber allmählich wieder weiss. Bei nochmaliger Behandlung mit Aether trat dieselbe Erscheinung wieder, obgleich viel weniger intensiv, auf, bei der dritten Wiederholung blieb sie aus. Das sofort auf Thon getrocknete Salz war nach zehn Minuten im Exsiccator gewichtsconstant, reagirte neutral, war klar in Wasser löslich und blendend weiss. Die Ergebnisse der Gesammt-Halogenbestimmung nach Carius (wobei das Salz zur Vermeidung von Explosion vor der Berührung mit der Salpetersäure mit Wasser angefeuchtet wurde) sowie der Bestimmung des ionisirten Halogens waren nur mit der Formel $C_6H_2Br_2Cl_2N_2 + 4H_2O$ vereinbar:

Ber. Proc.:	Gesammthalogen 57.03,	davon Br 39.50,	Cl 17.53,	Ionen-Chlor 8.76.
Gef. »	» 57.27,	» » 39.38,	» 17.48,	» 8.93.

Dass sich die zwei Bromatome beide noch im Kern befinden, ging daraus hervor, dass das Salz durch Erwärmen mit sehr verdünntem Alkohol (concentrirter könnte umlagernd wirken) in das bereits oben beschriebene Dibromchlorbenzol vom Schmp. 96° glatt überging.

Die Verwandlung des weissen Tribromchlorids in das weisse Dibromchlor-Chlorid unter intermediärer Bildung eines kaum einige

Secunden existenzfähigen gelben Salzes (also wohl eines Bromids) wäre vielleicht folgendermaassen zu formuliren:

$$Br_3C_6H_2.N_2.Cl, HCl \longrightarrow ClBr_2C_6H_2.N_2.Br, HCl$$

weisses Salz gelbes Salz?

$$\longrightarrow ClBr_2C_6H_2.N_2.Cl + HBr$$

weisses Salz

wodurch zugleich ausgedrückt wäre, dass von den ionisirbaren Chloratomen nur diejenigen direct mit den Bromatomen des Kerns ihren Platz wechseln, welche direct an den Diazoniumstickstoff fixirt werden.

Bei diesem weissen Salz ist wieder die Atomwanderung zu beobachten, denn es färbt sich beim Aufbewahren rasch gelb. Leider scheiterten weitere Versuche daran, dass es sehr schwer ist, die Bedingungen, unter denen dieses Salz entsteht, festzustellen: denn bei öfterer Wiederholung seiner Darstellung wurden meist nicht einheitliche Salze (die durch Alkohol Gemische von Halogenbenzolen gaben), bisweilen auch stark zersetzte Producte erhalten.

Endlich sind noch einige Doppelsalze, Trihaloïde und Diazoamidokörper aus Tribrom- und auch aus Trichlor-Diazoniumsalzen von Hrn. Schleissing dargestellt worden, vorwiegend in der Absicht, sie ebenfalls auf etwaige Atomumlagerung zu untersuchen. Da sie indess keine besonders erwähnenswerthe Eigenschaften zeigten, seien sie nur kurz beschrieben.

Doppelsalze mit Quecksilberhaloïden fallen als schwerlöslich beim Vermischen der Componenten direct aus. Tribromdiazonium-Quecksilberbromid lässt sich aus heissem Wasser unverändert in gelben Nadeln vom Schmp. 160° umkrystallisiren, die sich am Licht infolge oberflächlicher Zersetzung in Stickstoff, Tetrabrombenzol und Quecksilberbromid weiss färben. Tribromdiazoniumbromid und Kaliumquecksilberjodid giebt kein Doppelsalz, sondern stets lebhafte Stickstoffentwickelung; wohl aber lassen sich Jodcadmiumdoppelsalze des Tribromdiazoniumjodids isoliren. Ein gelbes Salz $Br_3C_6H_2.N_2.J + CdJ_2$ scheidet sich beim Eintragen der Diazoniumlösung in überschüssiges Kaliumcadmiumjodid bei guter Kühlung zuerst als dunkelrother Niederschlag ab, der jedoch sehr rasch gelb wird. Das Salz ist, zur Entfernung der infolge geringer Stickstoffentwickelung gebildeten organischen Zersetzungsproducte, erst nach dem völligen Trocknen über Schwefelsäure mit Aether auszuwaschen, da es frisch dargestellt und nur auf Thon abgesaugt, sich eigenthümlicher Weise in Berührung mit Aether, Aceton u. s. w. spontan zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: (Br + J) 74.37, Cd 13.41.
Gef. » » 74.48, » 13.35.

Ein zweites rothes Doppelsalz: $(Br_3C_6H_2.N_2.J)_2 CdJ_2$, entsteht beim Zusammenbringen der auf diese Formel berechneten Mengen in wässriger Lösung unter 0°. Ist noch zersetzlicher, als das gelbe Salz.

Analyse: Ber. Procente: (Br + J) 75.76, Cd 8.57.
Gef. » » 75.97, » 8.27.

Von den 2, 4, 6-Trichlordiazoniumsalzen wurden nur verschiedene Haloïdderivate deshalb dargestellt, um nachzuweisen, dass die Umkehrung der Halogenwanderung, d. i. die Verdrängung des im Kern gebundenen Chlors durch das am Diazonium gebundene Brom oder Jod niemals stattfindet. Nicht nur das Trichlordiazoniumbromid, sondern auch die verschiedenen Trichlordiazoniumperhaloïde (vom Typus des sogen. Diazobenzolperbromids) $R . N_2 . X_3$ sind hinsichtlich dieses Platzwechsels ganz indifferent. So wurden noch dargestellt:

Trichlordiazoniumchloriddibromid, $Cl_3C_6H_2 . \underset{\vdots}{N} . ClBr_2$; N

durch Zusatz von Bromwasser zur wässrigen Lösung oder von Brom zur chloroformischen Suspension des Chlorids als gelbe Krystallmasse vom Schmp. 136° ausfallend.

Analyse: Ber. Procente: Cl 35,14, Br 39.60.
Gef. » » 35.27, » 39.37.

Trichlordiazonium-Chloriddijodid, $Cl_3C_6H_2 . N_2 . ClJ_2$, wird aus der alkoholischen Lösung des Chlorids durch Jodtinctur in schönen rothbraunen Krystallen gefällt, die in Alkohol und Aether unlöslich sind, von Wasser vollständig unter Jodausscheidung zersetzt werden und schon an der Luft beim Trocknen Jod verlieren. Deshalb wurde bei der Titrirung des durch Wasser ausgeschiedenen Jods statt der berechneten Menge von 51.00 pCt. nur 49.20 pCt. Jod gefunden. Bei längerer Einwirkung des Lichts, oder auch beim Erwärmen mit Eisessig zersetzt es sich gemäss den Gleichungen:

1. $Cl_3C_6H_2 . N_2 . ClJ_2 = Cl_3C_6H_2J + N_2 + ClJ$,
2. $Cl_3C_6H_2 . N_2 . ClJ_2 + ClJ = Cl_3C_6H_2 . N_2 . Cl_2J + J_2$,

in Trichlorjodbenzol vom Schmp. 54° (ber. (Cl + J) 76.17, gef. 75.9 pCt.), welches aus der Eisessigmutterlauge durch Wasser gefällt wird und in Trichlordiazonium-Jodiddichlorid, welches aus der erwärmten Eisessiglösung auskrystallisirt, und auch bequemer aus dem Trichlordiazoniumbromid durch überschüssiges Chlorjod in alkoholischer Lösung gemäss der Gleichung:

$$(Br_3C_6H_2 . N_2)Br + 2ClJ = (Br_3C_6H_2 . N_2)JCl_2 + BrJ$$

entsteht. Krystallisirt aus Eisessig in hellgelben Prismen vom Schmp. 156°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 43.66, J 31.20.
Gef. » » 43.83, » 30.95.

Trichlordiazonium-Chloridbromidjodid, $Cl_3C_6H_2 . N_2 . ClBrJ$, entsteht in orangerothen Krystallen vom Schmp. 132°, wenn man das Chlorid in alkoholischer Lösung mit Bromjod versetzt.

Analyse:	Ber. Procente:	(Cl + Br + J)	77.38.
	Gef. »	»	77.08.

Bei dieser Gelegenheit seien endlich noch zwei von Schleissing erhaltene halogenreiche Diazoamidokörper beschrieben.

Hexachlordiazoamidobenzol, $Cl_3C_6H_2 . N_3H . C_6H_2Cl_3$, entsteht durch unvollständige Diazotirung von 2, 4, 6-Trichloranilin am leichtesten, wenn man es in alkoholischer Suspension mit etwa ½ Mol. concentrirter Salzsäure und dann mit überschüssigem Amylnitrit versetzt. Scheidet sich als lockeres Pulver ab, das aus heissem Alkohol in sehr kleinen weissen Nädelchen erhalten wird, die sich bei 141° zersetzen.

Analyse: Ber. Procente:	Cl 52.72,	N 14.00.
Gef. »	» 52.96,	» 14.10.

Hexabromdiazoamidotoluol, $Br_3.C_6H(CH_3).N_3H.C_6H(CH_3).Br_3$ entsteht analog aus 2, 4, 6-Tribrom-*m*-toluidin in Gestalt einer weissen schwammigen Masse.

Analyse: Ber. Procente:	C 24.03,	H 1.20,	Br 68.66,	N 6.00.
Gef. »	» 23.94,	» 1.62,	» 68.39,	» 6.00.

Diese halogenreichen Diazoamidokörper sind also im Gegensatz zu den meisten anderen, vor allem zum gewöhnlichen Diazoamidobenzol[1]), völlig farblos.

---

[1]) Mit Bezug auf das von R. Walther im Journ. prakt. Chem. 55, 551 allerdings nur flüchtig beschriebene tiefschmelzende »Isomere« des gewöhnlichen Diazoamidobenzols (Schmp. ca. 80°) sei bemerkt, dass dadurch nach meiner Ansicht in erster Linie der in Perkin's und meiner ausführlichen Untersuchung über die tiefschmelzenden Modificationen der Halogendiazoamidobenzole (diese Berichte 30, 1394—1412) wiederholt (z. B. S. 1410) ausgesprochene »Verdacht, dass hartnäckig anhaftende Verunreinigungen den Schmelzpunkt so sehr herabdrücken«, verstärkt wird, ein Verdacht, den wir trotz vielen Bemühens auch bei den Halogendiazoamidokörpern nicht völlig beseitigen konnten.

421. A. Hantzsch: Verwandlung von Nitrosohydroxylaminen in untersalpetrige Säure.

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 14. October.)

In Fortführung der Arbeiten über die untersalpetrige Säure, welche durch diejenigen über die Diazohydrate und über die Constitution der isomeren Verbindungen $R.N_2O_2H$ (sogen. primäre Nitramine und Isonitramine) angeregt worden waren, ist die Beziehung zwischen den Isonitraminen (oder sogen. Nitrosohydroxylaminen) und der untersalpetrigen Säure noch stärker, als bisher hervorgetreten.

Untersalpetrige Säure entsteht zunächst direct aus Stickstofftrioxyd und Hydroxylamin; zwar nicht in wässriger Lösung, wobei nach verschiedenen Autoren nur Stickoxydul gebildet wird, wohl aber in methylalkoholischer Lösung. Alsdann lässt sich auf übliche Weise Silberhyponitrit in erheblicher Menge isoliren. Diese Methode dürfte vor der ihr zunächst stehenden von W. Wislicenus (Bildung aus Silbernitrit und salzsaurem Hydroxylamin) namentlich als Vorlesungsversuch den Vorzug besitzen, stets zu gelingen und auch bessere Ausbeute zu liefern.

Während hiernach die untersalpetrige Säure primär sowohl durch Diazotirung als auch durch Nitrosirung des Hydroxylamins gebildet sein könnte, entsteht sie, wie Hr. A. Sauer gefunden hat, gemäss meiner Vermuthung als wirkliches »Nitrosohydroxylamin« durch spontane glatte Spaltung gewisser organischer sogen. »Nitrosohydroxylamine« $R.N_2O_2H$, welche eine besonders leicht abspaltbare Gruppe enthalten:

$$R.NH.OH \longrightarrow R.N{<}^{NO}_{OH} \longrightarrow \left[H.N{<}^{NO}_{OH}\right] \longrightarrow HO.N:N.OH.$$

Als besonders geeignet erwies sich nach vielen vergeblichen Versuchen mit verschiedenen sogen. Nitrosohydroxylaminen und auch deren Aethern von der Form $R.N{<}^{NO}_{OC_7H_7}$, endlich der bisher noch nicht bekannte Dimethylnitrosooxyharnstoff, $(CH_3)_2N.CO.N{<}^{NO}_{OH}$, welcher schon bei 0^0 durch Berührung mit Alkalien augenblicklich und anscheinend völlig glatt in Dimethylamin, kohlensaures und untersalpetrigsaures Salz zerfällt.

Wenn hiernach der untersalpetrigen Säure wirklich als tautomere Nebenform das Nitrosohydroxylamin zugehört, so ist dies in völliger Uebereinstimmung mit ihrer von mir befürworteten Auffassung als

Antidiazodihydrat. Denn dieselbe Atomverschiebung, die vom Antidiazobenzolhydrat zum tautomeren Phenylnitrosamin führt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ \ddot{N} . OH \end{matrix} \succ \begin{matrix} C_6H_5 . NH \\ \dot{N}O \end{matrix},$$

lässt sich alsdann auf die untersalpetrige Säure übertragen und bei ihr als Dihydrat zweimal ausführen: alsdann wird zuerst das Nitrosohydroxylamin und hierauf der monomolekulare Salpetrigaldehyd hervorgehen, dessen Phenylderivat das Nitrosobenzol ist:

$$\begin{matrix} HO . N \\ \ddot{N} . OH \end{matrix} \succ \begin{matrix} HO . NH \\ \dot{N}O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} ONH \\ HNO \end{matrix}.$$

Die oben erwähnte Spaltung des Nitrosooxyharnstoffs ist zwar der von Divers bereits entdeckten Spaltung des stickoxyschwefligsauren Kaliums durch längere Einwirkung von concentrirter Kalilauge in Sulfit- und Hyponitrit[1]) analog, unterscheidet sich aber von ihr durch ihren momentanen Verlauf selbst unter 0°; ferner durch die deutlich hervortretende Parallele mit der Bildung des isomeren Nitramids aus nitrocarbaminsaurem Salz $KO.CO.N_2O_2K$; denn da Nitrosooxyharnstoff auch als Isonitraminharnstoff $(CH_3)_2N.CO.N_2O_2H$ bezeichnet werden kann, ist damit die Zugehörigkeit der untersalpetrigen Säure zur Isonitraminreihe erwiesen, und ihre Bezeichnung als Isonitramid ebenso gerechtfertigt, wie die der isomeren Verbindung $N_2O_2H_2$ als Nitramid.

Die Bedingungen, unter denen diese zwei Spaltungen eintreten, sind allerdings insofern entgegengesetzte, als Nitramid nur durch Säuren, Isonitramid nur durch Alkalien entsteht:

sog. prim. Nitramin	verd. Säure	sog. Nitramid
$R . N_2O_2H$	$+ HOH$	$= R . OH + HN_2O_2H$
sog. Isonitramin	verd. Alkali	Isonitramid

Ueber die Art dieser Reactionen steht für die Isonitraminreihe hiernach wenigstens Folgendes fest:

Da ein Isonitramin $R . N_2O_2H$ — gleichviel ob man es, wie oben der Einfachheit halber geschehen, als Nitrosohydroxylamin $R.N<^{NO}_{OH}$ oder gemäss seiner Entstehung aus Nitrokörpern und Hydroxylamin[2]) als Oxim von Nitrokörpern entweder als $R . N \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown N . OH \end{smallmatrix}$, oder als $R . N<^{O}_{\dot{N} . OH}$ (Diazoxyhydrat) formulirt — danach wenigstens sicher die Gruppirung $R.N_2O.OH$, untersalpetrige Säure aber die Gruppirung $HO.N:N.OH$ besitzt, so muss danach beim Ersatz des an Stickstoff gebundenen R durch H eine Atomverschiebung selbst unter 0° ein-

[1]) Chem. Soc. 1889, 766. [2]) Angeli, diese Berichte 29. 1884.

[...]ten und eine neue, zweite Hydroxylgruppe erzeugen. Somit hat sich für die Isonitraminreihe die Richtigkeit meiner Annahme nachweisen lassen, durch die ich in der Nitraminreihe neben anderen Gründen für das Nitramid die Hydroxylformel und damit die Stereoisomerie mit der untersalpetrigen Säure befürwortet habe: »wonach die bisher einzig sicher nachgewiesene Gruppirung H . O . N zugleich auch die einzig stabile ist«[1]), die sich also sofort herstellt, wenn organische Isonitramine in anorganisches Isonitramid übergehen.

Da nun zudem in der isomeren Nitraminreihe meine angeblich als irrig nachgewiesenen Hydroxylformeln $R . N_2O . OH$ der sogen. primären Nitramine gegenüber den angeblich bewiesenen wirklichen Nitraminformeln $R . NH . NO_2$ wenigstens bedingungsweise auch von anderen Forschern jetzt acceptirt werden (so z. B. durch v. Pechmann[2]) für die Diazobenzolsäuren), so wird es jetzt wohl auch für wahrscheinlich gehalten werden, dass beim analogen Uebergang von sogen. primärem Nitramin in sogen. Nitramid auch dieselbe Atomverschiebung ($R . N_2O . OH) \longrightarrow HO . N : N . OH$) stattfinde, wonach das sogen. Nitramid als ein mit untersalpetriger Säure structuridentisches, also ihr stereoisomeres Diazodihydrat aufzufassen ist.

Die ausführliche Mittheilung wird demnächst in den »Annalen« erscheinen.

---

422. C. Engler: Zur Frage der Entstehung des Erdöls und über die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 15. August.)

In amerikanischen Zeitschriften herrscht zur Zeit eine lebhafte Discussion über die Frage der Bildung des Erdöls[3]). In den Resultaten der Untersuchungen von Phillips über die Erdgase, besonders aber von Sadtler, welcher fand, dass auch beim Erhitzen pflanzlicher Oele ein Kohlenwasserstoffgemisch entsteht, wie ich es früher durch Destillation aus Thran erhalten hatte, meinte man einen Einwand gegen meine Auffassung über jenen Entstehungsprocess und eine neue Stütze für die Theorie der Bildung des Erdöls aus Pflanzenresten gefunden zu haben.

---

[1]) Ann. d. Chem. **292**, 354. [2]) Diese Berichte **30**, 648.

[3]) Sadtler, Proceed. of the Amer. Philos. Soc. 1897, Bd. **36**, No. 154, 93; Peckham, ibid. 103; Day, ibid. 112; Phillips ibid. 121; Mabery, ibid. 126; Sadtler, Amer. Journ. of Pharm. 1896, Bd. 68, 465; Mabery, Proceed. Amer. Acad. Arts u. Sciences, Bd. **32**, 101; Phillips, Transact. Amer. Philos. Soc., Bd. **27**, Thl. I u. II.

Demgegenüber glaube ich nicht zu weit zu gehen, wenn ich behaupte, dass auf Grund meiner früher mitgetheilten Versuchsresultate die Bildung jenes Kohlenwasserstoffgemisches durch Destillation von Pflanzenölen als selbstverständlich gelten musste. — Wie aus meinen ersten Publicationen hervorgeht[1]), habe ich mich nicht damit begnügt, den Fischthran unter Druck zu destilliren, sondern habe entsprechende Versuche auch mit reinem Stearinsäure-Glycerid und reinem Oelsäure-Glycerid, sowie mit reiner Stearinsäure und Oelsäure durchgeführt und bin dabei zu ganz demselben »künstlichen Petroleum« gekommen. Da nun aber die meisten gewöhnlichen Pflanzenfette und Pflanzenöle wie Olivenöl, Rüböl, Palmöl u. s. w. in der Hauptsache aus den Glyceriden der Oelsäure, der Stearinsäure und nahe verwandter Fettsäuren bestehen, so erschien es mir völlig überflüssig, auch noch den Beweis besonders zu erbringen, dass Pflanzenfette dieselben Resultate ergeben[2]). Für jeden Chemiker ist dies selbstverständlich.

Der Schwerpunkt des Beweises für die Bildung des Erdöls aus thierischen oder aus pflanzlichen Resten liegt nunmehr weniger auf chemischem, als auf geologischem Gebiete, und was ich als Chemiker zur Lösung der ganzen Frage beitragen konnte, war lediglich die Klärung des chemischen Processes und der Beweis der Möglichkeit der Umwandlung thierischer Substanz in »Petroleum«. Denn erst dadurch, dass ich darauf hinwies, wie aus gewöhnlichen Pflanzenresten Petroleumbildung ohne beträchtliche Ausscheidung von Kohlenstoff nicht möglich sei, und dass es gelang unter Hinweis auf die Vergänglichkeit der stickstoffhaltigen Thiersubstanz und auf die durch praktische Beispiele erläuterte Beständigkeit der Fettstoffe eine plausible Erklärung dafür zu finden, dass die natürlichen Erdöle so auffallend wenig oder gar keinen Stickstoff enthalten, sowie insbesondere auch, dass ich experimentell nachwies, wie die an sich so beständigen Fette in Petroleum übergeführt werden können, war der Einwand beseitigt, der zu Gunsten pflanzlicher Provenienz gegen die Bildung aus Thierresten, für welche die hervorragendsten Vertreter der Geologie schon vorher eingetreten waren, geltend gemacht werden konnte. — Auch jetzt sei jedoch wiederholt, dass ich die Bildung kleiner Mengen Petroleum da oder dort unter besonderen Bedingungen aus pflanzlichen Resten oder auch aus Metallcarbiden nicht als ausgeschlossen erachte.

---

[1]) Diese Berichte **21**, 1816 und **22**, 592.

[2]) Ich habe allerdings, aber nur als präparative Uebungsaufgabe für Studirende, auch noch andere Fette der Druckdestillation unterworfen, und nur damit nicht noch weitere unnöthige Versuche gemacht werden, sei hier mitgetheilt, dass wir im hiesigen Laboratorium nicht blos bei der Druckdestillation verschiedener thierischer Fette wie Talg, Schweineschmalz, Butter, sondern auch zahlreicher pflanzlicher Fettstoffe wie Palmöl, Olivenöl, Rapsöl das Gemisch von Petroleum-Kohlenwasserstoffen erhalten haben.

Ueberwiegende Gründe geologischer Natur, die vor allen Höfer in so durchschlagender Weise geltend gemacht hat und die sich in den letzten Jahren durch zahlreiche eigene Wahrnehmungen in mir befestigt haben, aber auch eine Reihe schon zur Genüge hervorgehobener Anhaltspunkte aus der Chemie des Petroleums sprechen für dessen Bildung, wenigstens in unseren Hauptlagerstätten, aus thierischen Resten.

Aber auch noch ein anderer Punkt, der in letzter Zeit wiederholt Gegenstand der Discussion und des Angriffs auf meine Deutung der Umwandlung von Fettstoffen in Petroleum gewesen ist, die Bildung der schweren Theile (Schmieröle) aus den bei der Destillation entstandenen leichteren Aethylen-Kohlenwasserstoffen soll durch die folgenden Mittheilungen erörtert und nach Möglichkeit klargestellt werden.

In einer gemeinschaftlich mit Jezioranski von mir veröffentlichten Arbeit[1]) wurde nachgewiesen, dass die höher siedenden Theile der natürlichen Erdöle ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach in der Hauptsache nicht aus Paraffinen, sondern aus wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen bestehen. Unter den letzteren sind nach den ausgeführten Versuchen die Aethylene aller Wahrscheinlichkeit nach vorwiegend vertreten, obgleich auch Naphtene und nicht unerhebliche Mengen noch wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Acetylene, Terpene und Benzole als vorhanden angenommen werden dürfen. Andererseits ist es schon lange bekannt, dass die niedrigen, bis etwa 200° siedenden Theile vorwiegend aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Meiner Deutung des Chemismus bei Bildung des Erdöls hat man nun entgegengehalten, dass das aus Fetten bei Destillation unter Ueberdruck erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch statt des Schmieröls fast nur leichte Aethylene (37 pCt.) enthalte, und obgleich es mir in Gemeinschaft mit L. Singer gelang, in den Druckdestillaten auch Schmieröle und festes Paraffin nachzuweisen, hielt man doch den Einwand aufrecht, dass das von mir aus Thran etc. erhaltene Druckdestillat von natürlichem Erdöl sich durch hohen Gehalt von leichtsiedenden Aethylenen ganz wesentlich unterscheide.

Nachdem alsdann Heusler[2]) nachgewiesen hatte, dass man, wie in anderen Mineralölen, so auch in meinem Thrandruckdestillat die leichten Aethylene mittelst Aluminiumchlorid in schwere Schmieröle verdichten könne, tauchte die Ansicht auf, die leichten Olefine des »Protopetroleums«, wie ich das erste Zersetzungsproduct der Fette durch Destillation unter Druck der Kürze halber fernerhin nennen

[1]) Diese Berichte 25, 2501.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chemie 1896, S. 288 u. 318.

will, seien durch irgend ein natürliches Reagens[1]), etwa auf analoge Weise wie vermittelst Aluminiumchlorid, in schwere Schmieröle umgewandelt worden. Besonders Ochsenius ist, ohne Beachtung der von Heusler berichteten Thatsache, dass andere, selbst wasserfreie Salze wie $MgCl_2$, $ZnCl_2$, Fe_2Cl_6 die polymerisirende Wirkung gleich Al_2Cl_6 auf die in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe nicht zeigen, wiederholt für die Auffassung eingetreten, die Umwandlung der Thierreste und des daraus gebildeten Protopetroleums in Petroleum sei durch die Einwirkung mariner Mutterlaugesalze bewirkt worden.

Fasst man aber die verschiedenen Polymerisationsmittel (H_2SO_4, P_2O_5, $ZnCl_2$, BFl_3 etc.) etwas näher ins Auge, so muss man sich sagen, dass das Protopetroleum im Allgemeinen in der Natur kaum Gelegenheit gehabt haben dürfte — einzelne seltene Fälle ausgenommen — in Berührung mit solchen polymerisirenden Substanzen zu kommen, und zumal auf nassem Wege erscheinen solche Wirkungen so gut wie ausgeschlossen.

Auf Grund der folgenden Betrachtungen, die sich theils auf schon bekannte Thatsachen, theils auf neuere Versuche stützen, ist es aber auch gar nicht nothwendig, jenen Polymerisationsvorgang auf die Mitwirkung besonderer Reagentien zurückzuführen; es darf vielmehr angenommen werden, dass derselbe bei gewöhnlicher oder auch etwas erhöhter Temperatur ganz von selbst verlaufen ist.

Dass das ölbildende Gas schon bei 350°, andere Kohlenwasserstoffe, so z. B. das Trimethyläthylen, sich schon bei niedereren Temperaturen polymerisiren, ist längst bekannt; wieder andere Kohlenwasserstoffe polymerisiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne die Mitwirkung irgend eines weiteren Agens. Ein klassisches Beispiel dieser Art ist das Cyclopentadiën[2]), welcher flüssige Kohlenwasserstoff (spec. Gewicht 0.8150) schon nach kurzem Stehen in das feste Dicyclopentadiën (spec. Gewicht 1.012) übergeht. Auch das β-Methyldivinyl (Isopren) geht am Licht leicht in kautschukartige Polymerisationsproducte über, und ebenso polymerisiren sich, meist ohne Licht und Erwärmung, das Dimethylhexadiën, das 1.4-Hexadiën, das Phenyläthylen (Styrol), *m*-Methylstyrol, *p*-Allyltoluol (Methyl-Toluyl-Aethylen), Acetenylbenzol, Propargylsäure (zu Trimesinsäure), Monobromacetylen (zu Tribrombenzol) u. a. m. Befinden sich unter diesen, meist der Aethylen- oder Acetylen-Reihe angehörenden Verbindungen auch viele, deren Polymerisationsproducte wieder leicht dissociiren, so sind doch auch manche darunter, die dies nicht thun; auch muss noch in Rücksicht gezogen werden, dass leicht dissociirende primäre Polymerisations-

---

[1]) Ibid. 1896, S. 321.

[2]) Roscoe, Lieb. Annal. **232**, 348; Etard & Lambrecht, Compt. rend. **112**, 945; besonders Kraemer & Spilker, diese Berichte **29**, 552.

producte durch innere Umlagerung in beständigere Verbindungen übergehen können. Es wird später in einer besonderen Abhandlung aber auch noch gezeigt werden, dass unter den schweren Oelen des Petroleums viele sind, welche unter Rückbildung von leichtflüssigen Olefinen leicht dissociiren.

Hierzu habe ich nun aber noch die folgenden, meine Auffassung stützenden Thatsachen feststellen können.

Selbstpolymerisation von Petroleum-Destillaten. Schon bei Untersuchung der Destillationsproducte eines sehr hochsiedenden Erdöls aus Java war es uns im hiesigen Laboratorium aufgefallen, dass eine Mischung, die aus Destillaten vom spec. Gewicht 0.8532 bis 0.8907 mit dem mittleren spec. Gewicht 0.8799 bestand, nach längerem Stehen in gut verschlossenem Gefäss das spec. Gewicht 0.8917 angenommen hatte. Diese Veränderung erschien mir so bedeutend, dass ich irgend einen täuschenden Zufall befürchtete, und Herr Jezioranski hat deshalb auf meine Veranlassung weitere Versuche in gleicher Richtung durchgeführt, die Folgendes ergaben:

Ein Destillat aus galizischen Petroleum-Residuen vom Sdp. 200° bis 320° zeigte in frischem Zustande spec. Gewicht 0.8601, nach einigen Tagen, selbstverständlich vorsichtigst verschlossen, 0.8612. Wiederholung des Versuchs, wobei die Residuen zuerst am aufrechten Kühler 3 Tage gekocht und dann erst bis 320° abgetrieben wurden, ergaben ein Destillat, das in frischem Zustande spec. Gewicht 0.8334 zeigte, nach 8 Tagen: 0.8342, nach 20 Tagen: 0.8349.

Da das erste Resultat mit Petroleum aus Java erhalten worden war und ich vermuthete, dass die verschiedenen Oele sich verschieden verhalten, wurde nochmals ein dickes theeriges Rohpetroleum aus Java abdestillirt. Dabei zeigte das frische Destillat spec. Gewicht 0.8912, das einige Tage verschlossen gestandene 0.9008.

Die Zunahme des spec. Gewichts betrug sonach für Destillate aus galizischem Erdöl 0.0011—0.0015, aus Java-Oel schon nach wenigen Tagen rund 0.01, und es darf daraus geschlossen werden, dass auch andere Erdöle oder deren Residuen beim Erhitzen Destillate ergeben, welche sich mehr oder weniger stark von selbst polymerisiren.

Selbstpolymerisation von Steinkohlentheer-Destillaten. Die vorstehenden Resultate brachten mich auf die Vermuthung, dass auch in den Destillaten des Steinkohlentheers, die ja reich an verschiedenartigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind, solche Selbstpolymerisationen verlaufen müssten, und durch freundliche Vermittelung der HHrn. Dr. G. Krämer und Dr. C. Weyl wurden nun in deren Fabrikbetrieben zu Erkner und Mannheim Bestimmungen in dieser Richtung durch die HHrn. Dr. Spilker bezw. Lumpp ausgeführt. In der Fabrik Erkner zeigte Rohbenzol I nach 20 Tagen eine Zunahme des spec. Gewichts von ca. 0.001, Rohbenzol IV nach

20 Tagen von 0.0005, nach 8 Wochen von 0.00145, das sogenannte Leichtöl nach 20 Tagen von 0.0008, nach 8 Wochen von 0.00173. Insoweit es sich hierbei um Destillate vom Sdp. um 40—50° und 140—150° herum handelt, dürfte die Zunahme des spec. Gewichts auf Polymerisation von Cyclopentadiën und von Styrol zurückzuführen sein. Rohbenzol VI, Mittelöl und Anthracenöl zeigten nur ganz unbedeutende Zunahme. Auch die Versuche in Mannheim ergaben geringe Zunahme des specifischen Gewichts für Leichtöl, carbolhaltiges Theeröl und Kreosotöl, während hier eigenthümlicherweise beim Rohbenzol eine Zunahme des specifischen Gewichts beim Stehen nicht beobachtet wurde.

Selbstpolymerisation der Braunkohlentheer-Destillate. Die mit freundlicher Erlaubniss des Hrn. Director Wernecke durch Hrn. Dr. W. Eisenlohr auf der Fabrik zu Gerstewitz durchgeführten Versuche mit Destillaten aus Theer vom spec. Gewicht 0.813 ergaben die folgenden Resultate:

Fraction	100/150° (bei 15°)	150/200° (bei 15°)	200/250° (bei 15°)	250/300° (bei 15°)
in frischem Zustand	0.8069	0.8176	0.8688	0.8798
nach 14 Tagen	0.8082	0.8176	0.8692	0.8798
» 30 »	0.8094	0.8178	0 8692	0.8802

Auch hierbei ist sonach eine zwar geringe, in Rücksicht auf die mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Bestimmungen jedoch ausser Zweifel stehende Zunahme des specifischen Gewichts der Braunkohlentheerdestillate als constatirt zu betrachten.

Selbstpolymerisation der Druckdestillate des Fischthrans. Nach den vorstehend geschilderten Resultaten war es nahe liegend, nun auch noch zu prüfen, ob die Ueberdruckdestillate des Thrans selbst solche Zunahme des spec. Gewichts zeigen. Von dem ursprünglich untersuchten Destillat, dessen Darstellung im Grossen ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Krey verdankte, befinden sich in meinem Laboratorium an kühlen Stellen noch kleinere und grössere Portionen in fünf wohlverschlossenen Flaschen. Im Jahr 1888 betrug das specifische Gewicht dieses Destillats 0.8105, während es jetzt beträgt (bei 17°):

1. Flasche . . .	0.8221	4. Flasche . . .	0.8292
2. » . . .	0.8221	5. » . . .	0.8295
3. » . . .	0.8295		

Es hat also innerhalb neun Jahren schon eine recht erhebliche Zunahme des specifischen Gewichts stattgefunden, die wir noch weiter verfolgen werden. Um hinsichtlich dieser nicht unwichtigen Wahrnehmung ganz sicher zu gehen, wurde neuerdings Fischthran nochmals

in Druckröhren destillirt und das Destillat in zwei Fractionen, von 50—200° und 200—325° getrennt. Diese zeigten (bei 15°)

	Fraction 50—200°	200—325°
in frischem Zustand	0.7841	0.8531
nach 30 Tagen	0.7863	0.8550

Also auch hier binnen einer relativ kurzen Zeit eine merkliche Zunahme des specifischen Gewichts.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass diese Zunahmen in der Dichte der Oele hauptsächlich auf Polymerisationen zurückzuführen sind; es wird aber trotzdem noch versucht werden, diese auch noch auf anderem Wege, insbesondere durch vergleichende Destillationsproben weiter zu constatiren. Vorgänge der Isomerisation, die ja wohl ebenfalls stattfinden, können bei den geringen Dichtedifferenzen isomerer Flüssigkeiten jene Zunahmen in den spec. Gewichen nicht erklären.

Nimmt man zu diesen Resultaten die längst bekannte Thatsache hinzu, dass die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei niederer Temperatur sich nur ganz langsam polymerisiren, dies bei etwas erhöhter Temperatur rascher thun (Styrol z. B. bei 200° fast sofort), so ist wohl der Rückschluss erlaubt, dass auch diejenigen Kohlenwasserstoffe, die bei höheren Temperaturen überhaupt sich polymerisiren, auch schon bei niederer und gewöhnlicher Temperatur nur in geringerem Maasse und sehr langsam schwache Polymerisation zeigen, so schwach, dass man in wahrscheinlich zahlreichen Fällen nur nicht darauf aufmerksam geworden ist. So ist uns bisher auch die Zunahme des spec. Gewichts bei den Destillaten des Steinkohlentheers und Braunkohlentheers meines Wissens entgangen.

All' dies führt zu der Annahme, dass die ungesättigten leichteren Kohlenwasserstoffe des Protopetroleums sich in der nach Tausenden von Jahren zählenden Zeit seit ihrer Entstehung einfach von selbst polymerisirt und in Schmieröle verwandelt haben, und dass wir deshalb auch in einem natürlichen Erdöl leicht siedende, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in erheblicher Menge nicht erwarten dürften, eine Auffassung, die mit unseren derzeitigen Ansichten über den Dissociationszustand in Uebereinstimmung steht; denn wenn man auch nur bei einem kleinen Theil solcher Moleküle theilweise Lösung der Doppel- etc. Bindungen annimmt, erklärt sich ohne weiteres die langsame Zusammenlagerung derselben zu complexeren Gruppen. Dabei ist es nicht erforderlich anzunehmen, dass sich stets nur gleiche Moleküle zusammenlagern, vielmehr ist es sehr wohl möglich, dass auch verschiedenartige Gruppen, die sich in gleichem Zustande befinden, zusammentreten, sowie auch, dass nach eingetretener Polymerisation noch innermolekulare Umlagerungen stattfinden. Auch mit der Nef-schen Polymerisationstheorie lassen sich unter Annahme der Mit-

wirkung von Feuchtigkeit die vorstehend erwähnten Thatsachen in Uebereinstimmung bringen.

Da gerade diese Vorgänge noch so wenig untersucht und aufgeklärt sind, hat Hr. Dr. Kronstein im hiesigen Laboratorium diese Frage schon vor einiger Zeit experimentell aufgegriffen und wird s. Z. selbst darüber berichten.

Den Chemismus der Petroleumbildung möchte ich auf Grund der vorstehend mitgetheilten Resultate vorläufig folgendermaassen kurz zusammenfassen: Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz der Thierleichen durch Fäulniss und Verwesung unter Hinterlassung des Fettes, Umwandlung dieser Fettreste durch Druck und Wärme, theilweise vielleicht auch durch ersteren allein, in Protopetroleum (gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, grossentheils unter 300° siedend) und allmählicher Uebergang der leicht siedenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieses Protopetroleums in specifisch schwerere und hochsiedende Schmieröle. Von Temperatur und Druck, denen das Erdöl bei seiner ersten Bildung, aber auch nachher noch ausgesetzt war, dürfte es in erster Reihe abzuleiten sein, ob viel oder wenig gesättigte oder ungesättigte, offenkettige oder cyklische Kohlenwasserstoffe sich bildeten, und damit dürfte sich auch die verschiedene Zusammensetzung unserer natürlichen Erdöle, ohne verschiedene Ausgangsstoffe annehmen zu müssen, erklären.

Chem. Laboratorium Karlsruhe.

---

423. C. Engler und Th. Lehmann: Bildung von Olefinen, Naphtenen und Benzolkohlenwasserstoffen durch Destillation der Fette unter Ueberdruck.

(Eingegangen am 13. October.)

In früheren Mittheilungen[1]) hat der Eine von uns nachgewiesen, dass in den Druckdestillaten der Fettstoffe zahlreiche leichte und schwere Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, darunter auch festes Paraffin und Schmieröle, enthalten sind und aus dem allgemeinen Verhalten jener Destillate konnte weiter geschlossen werden, dass sich auch Olefine, sowie wahrscheinlich Naphtene darin vorfinden. Durch die folgende Untersuchung ist diese Muthmassung bestätigt worden, auch liess sich die Anwesenheit von Benzolkohlenwasserstoffen darthun[2]).

[1]) Diese Berichte **21**, 1816 und **22**, 592.

[2]) Näheres hierüber siehe die Inaugural-Dissertation von Theod. Lehmann, Freiburg (Schweiz) 1897.

Der Nachweis der Olefine erfolgte in der Hauptsache nach dem schon von Thorpe und Young benützten, später von Heusler weiter ausgebildeten Verfahren. Schon früher wurde im hiesigen Laboratorium die ungefähre Gesammtmenge der Olefine durch Absorption mit concentrirter Schwefelsäure bestimmt und in den leichten Theilen zu 37 pCt. gefunden. Da nun aber gegen diese Methode mit Recht der Einwand von Polymerationswirkungen durch die Schwefelsäure und damit der Ungenauigkeit erhoben werden konnte, haben wir die Versuche mit den unter 75°, von 75—100°, 100—125°, 125—150° und 150—175° siedenden Theilen des Thrandruckdestillates unter Anwendung der Bromirungsmethode wiederholt.

Die einzelnen Fractionen wurden mit etwas wasserfreiem Aether oder Schwefelkohlenstoff verdünnt, stark abgekühlt und mit in Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom aus der Bürette so lange versetzt, als die Farbe noch rasch verschwand. Noch etwas überschüssiges freies Brom liess sich leicht durch einen Luftstrom entfernen, worauf das Ganze mit Wasserdampf destillirt wurde. Nachdem die leichten, auf Wasser schwimmenden Theile übergetrieben waren, wurden die schweren Bromide getrennt aufgefangen und mit denselben die Wasserdampfdestillation zur möglichst völligen Abscheidung nicht bromirter Kohlenwasserstoffe noch zweimal wiederholt. Die zur Bindung der Olefine verwendeten Brom-Mengen waren:

für Fraction	42—75°	75—100°	100—125°	125—150°	150—175°	
Angewandte Menge	118	208	300	221	101	g
Verbrauchtes Brom	64.8	120.6	157.6	107	45.6	»
Entsprechend in pCt.	29 Hexylen	30 Hexylen	32 Heptylen	34 Octylen	35.5 Nonylen	
oder	—	35 Heptylen	37 Octylen	38 Nonylen	39 Decylen.	

Hieraus ist zunächst ersichtlich, dass die Methode der Bestimmung der Olefine mittelst Brom doch annähernd dieselben Resultate ergiebt, wie die mit Schwefelsäure (im Mittel 37 pCt.). Ferner zeigt sich, in Uebereinstimmung mit den durch Zersetzung schwerer Oele erhaltenen Resultate, dass die Menge der Olefine mit steigendem Siedepunkt der Oele relativ zunimmt.

Die in oben beschriebener Weise getrennten rohen Bromide wurden getrocknet und im Vacuum-Apparat bei 10—12 mm rectificirt, wobei indessen auch bei wiederholter Rectification Fractionen nur in weiteren Grenzen erhalten werden konnten. Specifisches Gewicht und Zusammensetzung dieser Fractionen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	42—50°	50—60°	60—70°	70—80°	80—86°
Spec. Gew. (15°)	1.6427	1.5821	1.5563	1.5249	1.5114
Br	67.66	65.22	63.96	62.71	61.64
C	—	30.07	—	32.23	—
H	—	5.02	—	5.41	—
		95—105°	112—125°	125—132°	

Spec. Gew. (15°)	1.4685	1.4263	1.4120
Br	59.36	57.07	56.20
C	34.34	—	
H	5.57	—	

Fraction 125/132° zeigte schon starke Abspaltung von Bromwasserstoff.

Berechnete Zusammensetzung der Dibromide von

	Amylen	Hexylen	Heptylen	Octylen	Nonylen
Br	69.5	65.57	62.00	58.83	55.94
C	—	29.51	32.55	35.29	37.76
H	—	4.92	5.45	5.88	6.29.

Man ersieht, dass Fraction 50/60° ziemlich genau einem Hexylenbromid, Fraction 70/80° einem Heptylenbromid entspricht. Die übrigen Fractionen scheinen Gemische von höheren und niederen homologen Olefinbromiden zu sein.

Der Nachweis der Naphtene durch die bei anderen Oelen benutzte Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens führte hier zu keinem sicheren Resultate; wir blieben deshalb darauf angewiesen, die Anwesenheit der Naphtene nach dem Vorgange Krämer's und Heusler's aus der Zusammensetzung bestimmt siedender Fractionen zu constatiren, aus denen durch vorherige kalte Behandlung mit Brom und Abdestilliren der flüchtigeren unangegriffenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf die Olefine, alsdann mit Schwefelsäure und mit Salpeterschwefelsäure, sowie des Restes der dabei gebildeten Nitroproducte mit Zinn und Salzsäure die aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt waren. Die dann noch mit Sodalösung gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Oele wurden mittelst Dephlegmators fractionirt und dann wie folgt näher bestimmt.

Fraction	68.5—69.5°	78—80°	98—99°	123—124°	
Spec. Gew. (15°)	0.6752	0.6805	0.6985	0.7170	
C	83.98	84.15	84.44	84.56	pCt.
H	16.23	16.10	15.65	15.58	»

Fraction	149.5—150.5°	160—162°	
Spec. Gew. (15°)	0.7215	0.7328	
C	84.66	84.67	pCt.
H	15.43	15.48	».

Die Naphtene weisen insgesammt C = 85.71, H = 14.29 pCt. auf, die Paraffine dagegen:

	Hexan (69°)	Heptan (98°)	Octan (125°)	Nonan (150°)	Dekan (175°)
C	83.72	84.21	84.37	84.40	84.51
H	16.28	15.79	15.63	15.50	15.49.

Zunächst zeigen zunehmender Kohlenstoff und abnehmender Wasserstoff mit steigendem Siedepunkt sowie auch die den entsprechend siedenden Paraffinen nahe kommende elementare Zusammensetzung, dass die obigen Fractionen — wie schon früher constatirt — in der Hauptsache aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen bestehen, indessen deutet der durchweg etwas höher gefundene Kohlenstoff und niedrigere Wasserstoff, während im gewöhnlichen Gang der Analysen eher das umgekehrte der Fall ist, doch auf die Anwesenheit der Naphtene. Um diese in reinem Zustande zu isoliren, wären erheblich grössere Mengen Ueberdruckdestillates von Fett erforderlich, als sie uns bei der Schwierigkeit seiner Herstellung zur Verfügung stehen.

Dagegen konnten die Benzolkohlenwasserstoffe in dem Druckdestillate des Thrans mit Sicherheit nachgewiesen werden: Benzol in der Fraction 76/83^0 durch Nitriren — wobei deutlich der Geruch nach Nitrobenzol auftrat —, alsdann Reduction zu Anilin und die Chlorkalkprobe, sowie durch Ueberführung des Anilins in Benzylidenanilid (gef. Schm. 44^0) und in Acetanilid (Schm. 113^0); Toluol in der Fraction 106 — 114^0 durch Nitriren als 2.4 Dinitrotoluol (Schm. 70^0); *m*-Xylol als Trinitrometaxylol (Schm. 178^0) in Fraction 130/138^0, während für die Anwesenheit von Mesitylen und Pseudocumol nur die Bildung eines, immerhin charakteristischen, Mischproductes der beiden Trinitroderivate (Schm. 170^0) beim Nitriren der Fraction 160/169^0 spricht.

Zusammengenommen mit den früher publicirten Resultaten sind somit in den Producten der Druckdestillation des Thrans Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe (flüssige und feste), der Aethylenreihe und der Benzolreihe mit Sicherheit, Naphtene als höchst wahrscheinlich nachgewiesen und da sich bei unseren Versuchen reine Glyceride und andere Fette und Oele im Allgemeinen gerade so verhielten wie der Fischthran, so darf die Reaction als eine allgemeine für alle Fettstoffe gelten. Nicht ohne allgemeineres Interesse ist die Bildung cyklischer Kohlenwasserstoffe, zumal der Benzolreihe, aus Fettstoffen bei relativ so niedriger Temperatur.

Karlsruhe. Chemisches Laboratorium.

424. W. Autenrieth: Ueber die »Phosphorylirung« der Phenole.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Markwald.)

Die Phosphorsäureester der Phenole, besonders die Abkömmlinge des Phenols, der Kresole und Naphtole sind schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen. Dieselben wurden stets durch mehrstündiges Erhitzen der betreffenden Phenole mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid dargestellt. Das Triphenylphosphat, $PO(OC_6H_5)_3$, ist neben Monochlorbenzol von Scrugham[1]) 1854 durch starkes Erhitzen von Phenol und Phosphorpentachlorid zuerst erhalten worden. Glutz[2]), welcher den Versuch von Scrugham wiederholte, führt später an, dass er bei der Destillation von gleichen Molekülen Phenol und Phosphorpentachlorid Monochlorbenzol und einen beträchtlichen Rückstand erhalten habe, der aus Triphenylphosphat, Di- und Monophenylphosphorsäurechlorid bestehe. G. Jacobsen[3]) hat zum ersten Mal Phosphoroxychlorid auf Phenol einwirken lassen, und zwar im Verhältnisse von 1 Mol. des ersteren auf mehrere Moleküle des letzteren; durch mehrstündiges Erhitzen der beiden Stoffe unter Rückfluss und darauf folgende fractionirte Destillation hat derselbe Monophenylphosphorsäurechlorid, $PO(OC_6H_5)Cl_2$, Diphenylphosphorsäurechlorid, $PO(OC_6H_5)_2Cl$, u. Triphenylphosphat, $PO(OC_6H_5)_3$, erhalten und durch Zersetzung des ersteren Chlorids mit Wasser die Monophenylphosphorsäure, $PO(OC_6H_5)(OH)_2$, und aus dem zweiten Chlorid die Diphenylphosphorsäure, $PO(OC_6H_5)_2OH$, dargestellt.

R. Heim[4]) hat später durch mehrstündiges Kochen (10 bis 20 Stunden) von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) mit Phenol (4 Mol.) das Triphenylphosphat in guter Ausbeute erhalten und nach demselben Verfahren die Kresyl- und Naphtyl-Phosphate isolirt.

E. Kreysler[5]) hat kurze Zeit später nach der von Jacobsen und Heim (l. c.) eingeschlagenen Methode eine ganze Reihe von neutralen aromatischen Phosphaten dargestellt und dieselben als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Nitrilen benutzt, welche aus den Phosphaten mit Cyankalium entstehen.

---

[1]) Ann. der Chemie 92, 316.
[2]) Ann. der Chemie 143, 181.
[3]) Diese Berichte 8, 1519. [4]) Diese Berichte 16, 1710.
[5]) Diese Berichte 18, 1710.

Anschütz und Emery[1]) lehrten das Triphenylphosphat auf einem neuen Wege darzustellen, nämlich durch Zersetzung des Triphenylphosphorsäuredichlorides $PCl_2(OC_6H_5)_3$ mit Wasser.

Von grosser Bedeutung für die Gewinnung von Phosphorsäureabkömmlingen ist die Entdeckung der Chlor- und Oxychlor-Phosphine der aromatischen Reihe durch A. Michaëlis[2]) geworden.

Dieser Forscher erhält die Oxychlorphosphine durch 20- bis 30-stündiges Erhitzen der betreffenden Phenole mit Phosphoroxychlorid und gewinnt aus denselben die sog. Phosphinsäuren durch Zersetzen mit Wasser.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die isomeren β-Chlorcrotonsäuren habe ich[3]) gefunden, dass deren Chloride mit Phenolen, Ammoniak und Aminbasen bei Gegenwart von Natronlauge im Ueberschusse gerade so leicht reagiren, wie das Benzoylchlorid; hierbei werden die entsprechenden Derivate der β-Chlorcrotonsäuren mit fast quantitativer Ausbeute erhalten. Dieses Verhalten war um so auffallender, als die beiden β-Chlorcrotonsäurechloride durch Wasser leicht und durch verdünnte Natronlauge momentan und geradezu stürmisch zerlegt werden, während ja das Benzoylchlorid gegen diese Agentien viel beständiger ist. Im Hinblick hierauf war zu erwarten, dass auch andere Säurechloride, ja selbst solche, die durch Lauge sehr leicht zersetzt werden, mit Phenolen und Aminbasen nach Art der eleganten Benzoylirungsmethode von Schotten-Baumann reagiren würden. Eine zu diesem Zwecke von mir ausgeführte Untersuchung hat ergeben, dass das Phosphoroxychlorid zu dieser Art von Säurechloriden gehört. Einwerthige Phenole und Naphtole, sowie deren Substitutionsproducte liefern beim tüchtigem Schütteln mit Phosphoroxychlorid und überschüssiger Natronlauge Phosphorsäureester. Diese »Phosphorylirung« der Phenole verläuft gerade so glatt, wie die Benzoylirung derselben und wird auch in der gleichen Weise ausgeführt. Man löst das betreffende Phenol in 10-procentiger Natronlauge auf und fügt unter kräftigem Umschütteln und gutem Abkühlen etwas mehr, als die berechnete Menge Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen event. tropfenweise hinzu. Von Zeit zu Zeit prüft man die Reaction der Flüssigkeit, die während der ganzen Operation eine stark alkalische sein muss. Hierbei erhält man stets zwei, meist leicht fassbare Phosphorsäurederivate des betreffenden Phenols, nämlich den neutralen Phosphorsäureester $PO(OR)_3$ und das Natriumsalz einer disubstituirten Phosphorsäure von der allgemeinen Formel $(RO)_2PO.OH$, wobei R einen beliebigen aromatischen Rest bedeuten soll.

[1]) Ann. der Chemie **253**, 105. [2]) Diese Berichte **27**, 2556 u. 2559.

[3]) Diese Berichte **29**, 1665.

Der neutrale Ester ist meist das Hauptproduct der Reaction, er entsteht fast immer in grösserer Menge als die disubstituirte Phosphorsäure. — Die Ausbeute an Tri- und Diderivat der Phosphorsäure ist meistens eine gute, manchmal verläuft die Phosphorylirung nahezu quantitativ.

Das neutrale Phosphat scheidet sich hierbei sofort aus, entweder als ein dickes, allmählich erstarrendes Oel, oder als eine weisse krümliche bis krystallinische Masse, die am besten mit Aether dem Reactionsproducte entzogen wird. Dieser hinterlässt beim Eindunsten das Phosphat häufig schon so rein, dass ein einmaliges Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus einem Lösungsmittel, meist Alkohol, genügt, um ein analysenreines Product zu erhalten.

Nach der Entfernung des neutralen Phosphates mit Aether übersättigt man die wässrige alkalische Flüssigkeit stark mit verdünnter Salzsäure, wobei die disubstituirte Phosphorsäure $(RO)_2PO.OH$ frei und häufig als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt wird; oder man schüttelt die Säure mit Aether aus. Beigemengtes Phenol, das sich der Phosphorylirung entzogen hat, kann meist leicht beseitigt werden. Von den bis jetzt untersuchten Phosphorsäuren der Formel $(RO)_2PO.OH$ zeigen die Diphenylphosphorsäure, $(C_6H_5O)_2PO.OH$, die Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure, $(ClC_6H_4O)_2PO.OH$, die Di-β-Naphtylphosphorsäure, $(C_{10}H_7O)_2PO.OH$, und die Di-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphorsäure, $(ClC_{10}H_6O)_2PO.OH$, das eigenthümliche Verhalten, dass sie aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure (10 pCt. HCl) vollständig ausgefällt werden; das *p*-Chlorphenylderivat wird hierbei in glänzenden Blättchen und langen Krystallnadeln erhalten. Diese disubstituirten Phorphorsäuren sind gegen Wasser, verdünnte Säuren und wässrige verdünnte Alkalien sehr beständig; selbst bei längerem Kochen mit Wasser werden sie nicht merklich verseift. — Die Hydroxylgruppe dieser Säuren wird bei gelindem Erwärmen mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid leicht durch Chlor ersetzt; die hierbei resultirenden Säurechloride geben beim Schütteln mit überschüssigem starkem Ammoniak die schön krystallisirenden Phosphorsäureamide: $(RO)_2PO.NH_2$.

Es ist mir aber bis jetzt nicht geglückt, aus diesen Amiden durch Abspaltung von Wasser die entsprechenden Phosphorsäurenitrile $(RO)_2P\vdots N$ darzustellen.

Die neutralen Phosphorsäureester werden beim Erhitzen mit 1 Aequivalent alkoholischer Kalilauge leicht verseift, indem unter Abspaltung von 1 Mol. des Phenols eine disubstituirte Phosphorsäure entsteht. Im Hinblick hierauf schien die Annahme berechtigt zu sein, dass diese Stoffe auch im lebenden thierischen Körper dieselbe partielle Verseifung erleiden würden oder selbst eine

vollständige Spaltung in Phenol und Phosphorsäure. Der Thierversuch hat dieser Annahme nicht entsprochen; Triphenyl-, Tri-*p*-kresyl-, Tri-*p*-chlorphenyl- und Tri-*β*-naphtyl-Phosphat sind ganz ungiftige Stoffe, werden vom thierischen Organismus so gut wie nicht resorbirt, werden nicht gespalten und passiren somit fast unverändert den Darm. Verfüttert man einem kleinen Hunde mehrere Tage hindurch je 3 g von einem dieser Phosphate, so tritt keine Vermehrung des Phenols und der Phosphorsäure im Harn ein und fast die ganze Menge des verfütterten Phosphates lässt sich aus den getrockneten Kothmassen mit Aether ausschütteln. Dieses Verhalten der aromatischen neutralen Phosphate ist um so auffallender, als andere Phenolester, wie das Salol, im Körper leicht gespalten werden; nach Einnahme von Salol zeigt der Harn die Eigenschaften des »Carbolharns«.

Die neutralen aromatischen Phosphate wirken nicht erheblich bacterientödtend, wie Versuche mit Fäulnissbacterien ergeben haben; diese Untersuchungen sind von Hrn. Dr. Korn, I. Assistenten am hiesigen hygienischen Institut, ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Experimenteller Theil.

Triphenylphosphat, $PO(OC_6H_5)_3$,

wird mit guter Ausbeute beim Phosphoryliren der Carbolsäure erhalten; das Phosphat scheidet sich meist als ein dickes, farbloses Oel ab, das bei längerem Stehen in einer Kältemischung erstarrt. Gewöhnlich wurde der Ester der alkalischen, wässerigen Flüssigkeit mit Aether entzogen und der Aetherrückstand aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Hierbei erhält man das Triphenylphosphat in schön ausgebildeten prismatischen Krystallen. Die Phosphorylirung der Carbolsäure lässt sich noch in sehr stark verdünnten Lösungen — 1 pCt. Carbolwasser — ausführen. Das erhaltene Triphenylphosphat zeigte die von Jacobsen, Heim und Rapp (l. c.) angegebenen Eigenschaften; nur fand ich einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 48—50°, als die genannten Autoren, welche den Schmelzpunkt des Triphenylphosphats zu 44—45° angeben.

Für die Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz zunächst in der üblichen Weise mit Aetznatron und Salpeter im Silbertiegel zusammengeschmolzen; hierbei trat aber, auch bei sehr vorsichtigem Eintragen der Masse in den Tiegel, eine so heftige, explosionsartige Reaction ein, dass stets mit erheblichen Verlusten gearbeitet wurde. Ich habe deshalb von der Schmelzmethode Abstand

genommen und bei dieser und den folgenden Phosphorbestimmungen die Methode von Carius angewandt, die mir auch gute Resultate geliefert hat; wie bei der Schwefelbestimmung, nach Carius wurden etwa 0.2 g Substanz mit 2 ccm rauchender Salpetersäure 8 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf etwa 200° bis 250° erhitzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}PO_4$.

	Procente:	C 66.25,	H 4.60,	P 9.54.
Gef.	»	» 65.70,	» 4.77,	» 8.92.

Diphenylphosphorsäure, $(C_6H_5O)_2PO.OH$,

entsteht immer bei der Phosphorylirung des Phenols und findet sich dann als Natriumsalz im Filtrat vom Triphenylphosphat, bezw. in der wässrigen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit vor, die beim Ausschütteln des Triderivates mit Aether zurückbleibt. Zur Darstellung der Diphenylphosphorsäure wird diese Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert, dann mit Natriumcarbonat im Ueberschusse versetzt und wiederholt mit Aether gut ausgeschüttelt, um das bei der Phosphorylirung unverändert gebliebene Phenol vollständig zu entfernen. Hierauf versetzt man die wässrige Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure und schüttelt öfters mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten einen farblosen, dicken Syrup, der auf Eis, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe alsbald zu einem Brei feiner Krystallnadeln erstarrt. Dieser Rückstand wird in kaltem Wasser gelöst und die klare, eventuell filtrirte Lösung mit ziemlich viel Salzsäure versetzt; hierbei tritt zunächst eine milchige Trübung ein und bei längerem Stehenlassen in der Kälte scheiden sich weisse, perlmutterglänzende Blättchen ab, die aus reiner Diphenylphosphorsäure bestehen. Die Analyse dieser Krystallblättchen lieferte die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}PO_4$.

	Procente:	C 57.60,	H 4.40.
Gef.	»	» 57.16,	» 4.51.

Die Phosphorylirung des Phenols ergiebt stets eine bessere Ausbeute an Triderivat, als an Diphenylphosphorsäure, auch wenn man die Reaction in sehr stark alkalischer Lösung ausführt. Bei einem solchen Versuche wurden 30 g Triphenylphosphat und 11 g Diphenylphosphorsäure erhalten. Monophenylphosphorsäure konnte hierbei niemals nachgewiesen werden.

Die Diphenylphosphorsäure ist schon wiederholt von verschiedenen Forschern untersucht worden; G. Jacobsen[1]) hat die Säure durch Zerlegung des Diphenylphosphorsäurechlorides $(C_6H_5O)_2PO.Cl$ mit Wasser erhalten und beschreibt sie als ein

[1]) Diese Berichte 8, 1522.

dickflüssiges Oel, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. — Rapp[1]) erhielt die Säure aus ätherischer Lösung ebenfalls ölförmig, konnte dieselbe aber durch Zusatz von Krystallen des Natriumsalzes der Säure theilweise zum Krystallisiren bringen. — Entgegen diesen Angaben habe ich gefunden, dass sich die Diphenylphosporsäure durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichnet. Wenn man in der angegebenen Weise arbeitet, so wird die Säure leicht im schön krystallisirten Zustande erhalten; wenn aber die Säure mit Phenol verunreinigt ist, so krystallisirt sie nur schwer.

Rapp (l. c.) giebt ferner an, dass die Diphenylphosphorsäure in Wasser unlöslich sei; diese Angabe ist unrichtig, denn eine Löslichkeitsbestimmung hat ergeben, dass bei mittlerer Temperatur 1 Theil Säure von 35 Theilen Wasser gelöst wird; in heissem Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich, ebenso wird sie von Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst. Versetzt man die kalt bereitete, wässrige Lösung der Säure mit Salzsäure bis zur milchigen Färbung, so krystallisirt die Diphenylphosphorsäure in Blättchen fast vollständig aus.

Die reine Diphenylphosphorsäure schmilzt bei 61—62°; Rapp hat den Schmelzpunkt zu 56° angegeben.

Tri-*p*-Kresylphosphat, $PO(OC_6H_4.CH_3)_3$,

wurde beim Phosphoryliren von *p*-Kresol neben Di-*p*-Kresylphosphorsäure, $(CH_3.C_6H_4O)_2PO.OH$, erhalten und dem Reactionsproducte mit Aether entzogen. Dieser hinterlässt beim Eindunsten eine dicke, allmählich erstarrende Masse, die zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt wird; hierbei gewinnt man das Tri-*p*-Kresylphosphat in langen, weissen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 77—78°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{21}PO_4$.

Procente: P 8.41.

Gef. » » 7.98.

Aus der alkalisch reagirenden wässrigen Flüssigkeit, welche nach dem Ausschütteln des Trikresylphosphates mit Aether hinterbleibt, wurde nach den für die Darstellung der Diphenylphosphorsäure gemachten Angaben die Di-*p*-Kresylphosphorsäure, $(CH_3.C_6H_4O)_2PO.OH$, isolirt. Ein Theil der erhaltenen Säure wurde in ihr schön krystallisirendes Amid übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt und das hierbei resultirende dicke, bräunlich gefärbte Oel direct mit starkem Ammoniak geschüttelt, ohne das Chlorid, $(CH_3.C_6H_4O)_2PO.Cl$, vorher rein abgeschieden zu haben.

Die mit Ammoniak erhaltene weisse, krystallinische Masse lieferte beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol perlmutterglänzende

[1]) Ann. d. Chem. 224, 158.

Blättchen vom Schmp. 146°, die nach dem Ergebnisse der Analyse aus reinem

Di-*p*-Kresylphosphorsäureamid, $(CH_3 . C_6H_4O)_2PO . NH_2$ bestanden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}PNO_3$.

Procente: C 60.64, H 5.77, N 5.05.

Gef. » » 60.12, » 6.02, » 5.83.

Das Di-*p*-kresylphosphorsäureamid ist in Wasser fast unlöslich, in Chloroform, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich.

Tri-*p*-Chlorphenylphosphat, $PO(OC_6H_4Cl)_3$.

Das *p*-Chlorphenol lässt sich leicht und vollständig phosphoryliren; hierbei erhält man in recht befriedigender Ausbeute die beiden schön krystallisirenden Stoffe Tri-*p*-Chlorphenylphosphat, $PO(OC_6H_4Cl)_3$, und Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure, $(ClC_6H_4O)_2 PO . OH$. Aus dem Reactionsproducte scheidet sich der neutrale Ester sofort als weisse, krümliche Masse aus, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird; hierbei gewinnt man das Trichlorphenylphosphat in feinen, glänzenden Krystallnadeln.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}Cl_3PO_4$.

Procente: C 50.32, H 2.8, P 7.2.

Gef. » » 50.52, » 3.2, » 6.6.

Das Tri-*p*-Chlorphenylphosphat schmilzt bei 99—100°, ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und heissem Alkohol ziemlich leicht löslich; von kaltem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen. Beim Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge wird 1 Mol. Chlorphenol abgespalten unter Bildung von Dichlorphenylphosphorsäure.

Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure, $(ClC_6H_4O)_2PO . OH$.

Uebersättigt man das klare, alkalisch reagirende Filtrat vom Tri-*p*-Chlorphenylphosphat (s. dieses) stark mit verdünnter Salzsäure und lässt längere Zeit in der Kälte stehen, so scheiden sich reichlich Krystallnadeln und Blättchen aus, die noch mit *p*-Chlorphenol durchtränkt sind. Dieselben werden zur weiteren Reinigung mit ziemlich viel Wasser einige Zeit gekocht, um das Chlorphenol zu verflüchtigen, dann wird das klare Filtrat mit viel verdünnter Salzsäure einige Tage stehen gelassen. Hierbei scheidet sich die Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure in glänzenden Nadeln und Blättchen aus.

Auch durch Verseifung des Tri-*p*-Chlorphenylphosphates lässt sich die Säure leicht darstellen. Man erhitzt das Triderivat mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge ½ bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, verdampft den Alkohol, nimmt den Rück-

stand in Wasser auf und versetzt das klare Filtrat mit viel verdünnter Salzsäure. Auch hierbei wird zunächst eine Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure erhalten, die mit *p*-Chlorphenol verunreinigt ist; letzteres kann auch im Dampfstrome abdestillirt werden, wobei die Säure nur eine geringe Zersetzung erleidet. Oder man stellt das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz der Säure dar, lässt dieses krystallisiren und zerlegt die Krystalle mit Salzsäure; Natriumchlorphenylat bleibt beim Umkrystallisiren des Natriumsalzes der Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure in Lösung.

Die reine Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure bildet glänzende farblose Blättchen und Nadeln, die bei 126—127° schmelzen und von kaltem Wasser wenig, von heissem Wasser reichlich gelöst werden.

Die Säure ist in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung der Säure verhält sich gegen verdünnte Salzsäure wie die der Diphenylphosphorsäure.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9Cl_2PO_4$.

Procente: C 45.17, H 2.82, P 9.72.
Gef. » » 45.37, » 3.00, » 9.23.

Von den Salzen der Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure ist besonders das Natriumsalz bemerkenswerth, das aus Wasser oder verdünnter Natronlauge in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol jedoch leicht löslich.

Von dem bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salz wurde das Natrium als Sulfat bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8Cl_2PO_4Na$.

Procente: Na 6.73.
Gef. » » 7.42.

Das Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäurechlorid, $(ClC_6H_4O)_2PO.Cl$, entsteht bei gelindem Erhitzen der Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid. In der Kälte findet so gut wie keine Einwirkung statt, erwärmt man alsdann auf dem Wasserbade, so wird unter Zusammenschmelzen der Mischung reichlich Chlorwasserstoff frei. Lässt man nach Beendigung der Reaction erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln. Die Reindarstellung des Chlorides wurde nicht angestrebt; es wurde sofort in das Amid übergeführt, indem es in kleinen Portionen unter Abkühlen mit starkem Ammoniak kräftig geschüttelt wurde; hierbei entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen beim Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende Blättchen lieferte, die nach der Analyse aus Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäureamid, $(ClC_6H_4O)_2PO.NH_2$, bestanden haben.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}Cl_2PO_3$.

Procente: C 45.31, H 3.14, N 4.41.
Gef. » » 45.03, » 3.42, » 4.48.

Das Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäureamid schmilzt bei 152° und wird von Wasser fast nicht, von Aether, Chloroform und heissem Alkohol ziemlich leicht gelöst. Gegen wässrige Alkalien ist es ziemlich beständig.

Tri-β-Naphtylphosphat, $PO(OC_{10}H_7)_3$ (β.)

Schüttelt man eine Auflösung von β-Naphtol (3 Mol.) in 10-procentiger Natronlauge unter Abkühlen mit etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphoroxychlorid (1 Mol.), so entsteht als Hauptproduct Tri-β-naphtylphosphat, $PO(OC_{10}H_7)_3$, und in geringerer Menge Di-β-Naphtylphosphorsäure, $(C_{10}H_7O)_2PO.OH$. Fast alles Naphtol wird in eines dieser Phosphorsäurederivate übergeführt. Dem Reactionsproducte entzieht man das Trinaphtylphosphat durch wiederholtes Ausschütteln mit grösseren Mengen Aether; durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol wird es in glänzenden Nadeln von Schmelzpunkt 111° erhalten. Es zeigte die von Heim (l. c.) angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{21}PO_4$.

Procente: P 6.51.
Gef. » » 6.10.

Di-β-Naphtylphosphorsäure, $(C_{10}H_7O)_2PO.OH$.

Versetzt man die wässrige, alkalisch reagirende Flüssigkeit, aus der man mit Aether das Trinaphtylphosphat vollständig ausgeschüttelt hat, mit verdünnter Salzsäure in starkem Ueberschuss, so entsteht ein reichlicher, weisser, flockiger Niederschlag, der im Wesentlichen aus Di-β-naphtylphosphorsäure und geringen Mengen β-Naphtol besteht. Zur Reindarstellung der Säure wird der abfiltrirte Niederschlag in heisser Natronlauge gelöst; beim Erkalten krystallisirt dann das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz der Di-β-Naphtylposphorsäure in glänzenden Blättchen aus, während das Natrium-β-naphtylat in Lösung bleibt. Das Natriumsalz der Säure wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und der erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen aus Chloroform umkrystallisirt. Hierbei gewinnt man die Di-β-Naphtylphosphorsäure in schön ausgebildeten, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 147—148°.

Auch aus dem Tri-β-naphtylphosphat lässt sich die Säure durch einstündiges Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge darstellen und nach dem obigem Verfahren leicht rein erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}PO_4$.

Procente: C 68.57, H 4.28, P 8.86.
Gef. » » 68.58, » 4.53, » 8.23.

Die Di-β-naphtylphosphorsäure wird von Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, von Aether nur schwer gelöst; in kaltem Wasser ist die Säure nur wenig löslich; eine Löslichkeitsbestimmung hat ergeben, dass 0.2 g Säure von 500 ccm Wasser von 15^0 gelöst werden. Von kochendem Wasser wird sie aber reichlich aufgenommen. Aus der wässrigen Lösung wird die Di-β-Naphtylphosphorsäure durch viel verdünnte Salzsäure vollständig ausgefällt; sie verhält sich demnach wie die Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure und die Diphenylphosphorsäure. — Wird die Säure längere Zeit auf 180^0 bis 200^0 erhitzt, so tritt vollständige Zersetzung ein; unter Dunkelfärbung sublimirt Naphtol weg, und es lässt sich aus dem Rückstande eine sehr hoch schmelzende Substanz isoliren, die bis jetzt noch nicht analysenrein erhalten wurde.

Von den Salzen der Di-β-naphtylphosphorsäure ist besonders das Natriumsalz charakteristisch, welches aus Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt; es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in Natronlauge fast unlöslich. Mit Phosphorpentachlorid liefert die Säure das

Di-β-Naphtylphosphorylchlorid, $(C_{10}H_7O)_2PO . Cl$,

das beim Schütteln mit überschüssigem starkem Ammoniak leicht in das

Di-β-Naphtylphosphorsäureamid, $(C_{10}H_7O)_2PO . NH_2$,

übergeführt werden kann; wird der hierbei entstandene weisse, krystallinische Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt, so erhält man das Amid in glänzenden leichten Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}PNO_3$.

Procente: C 68.75, H 4.76, N 4.01.

Gef. » » 68.00, » 4.63, » 4.40.

Das Di-β-Naphtylphosphorsäureamid schmilzt bei 215^0, ist in Wasser fast unlöslich, wird aber von heissem Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst. Gegen wässrige Alkalien ist das Amid ziemlich beständig.

Tri-(1)-Chlor-(2)-Naphtylphosphat, $PO(OC_{10}H_6Cl)_3$.

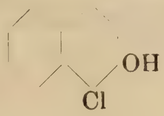
Das (1)-Chlor-(2)-Naphtol habe ich durch Erhitzen des (1)-Chlor-(2)-Naphtolmethyläthers, von dem mir von einer früheren Darstellung her noch eine grössere Menge zur Verfügung stand, mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr dargestellt. — Wie ich[1]) früher gefunden habe, gilt die Gesetzmässigkeit, dass Phosphorpentachlorid auf aromatische Aether stets chlorirend wirkt, so dass im Benzolkern chlorirte Aether neben

[1]) Arch. d. Pharm. 232, Heft I.

Phosphortrichlorid und Chlorwasserstoff entstehen; diese Reactionen verlaufen stets im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5 . OR + PCl_5 = C_6H_4 <^{OR}_{Cl} + PCl_3 + HCl.$$

Besonders der β-Naphtolmethyläther reagirt äusserst leicht mit Phosphorpentachlorid; man erhält den (1)-Chlor-(2)-Naphtolmethyläther mit fast theoretischer Ausbeute. Wird dieser Aether mit Salzsäure gespalten, so erhält man ein Chlornaphtol vom Schmp. 70°, welches mit dem von Clève[1]) und Zincke[2]) durch directe Chlorirung des β-Naphtols erhaltenen und von denselben als (1)-Chlor-(2)-Naphtol,



, erkannten Derivat identisch ist.

Dieses Chlornaphtol lässt sich leicht phosphoryliren; aus dem Reactionsproduct konnten das Tri-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphat, $PO(OC_{10}H_6Cl)_3$, und die Di-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphorsäure isolirt werden. — Die alkalisch reagirende Flüssigkeit, in welcher der neutrale Ester und das schwer lösliche Natriumsalz der disubstituirten Phosphorsäure suspendirt sind, wird wiederholt mit grösseren Mengen Aether ausgeschüttelt; dieser hinterlässt dann beim Eindunsten den neutralen Ester, der durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol in feinen, weissen Nädelchen vom Schmp. 152° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{18}Cl_3PO_4$.

	Procente:	N 62.15,	H 3.10,	P 5.35.
Gef. »	»	» 61.92,	» 3.42,	» 4.82.

Das Tri-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphat ist in Wasser unlöslich, in Aether, kaltem und heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, wird aber von Chloroform leicht aufgenommen. Der Ester krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln.

Di-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphorsäure,
$(ClC_{10}H_6O)_2PO . OH$,

wird aus der alkalischen Flüssigkeit, nach Entfernung des Tri-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphates (s. dieses) mit Aether, durch verdünnte Salzsäure im Ueberschusse als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln vom Schmp. 251° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}Cl_2PO_4$.

	Procente:	C 57.3,	H 3.10.
Gef. »	»	» 57.5,	» 3.53.

[1]) Diese Berichte 21, 895. [2]) Diese Berichte 21, 3384.

Die Di-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphorsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem Wasser nur wenig und in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich. Lässt man die kochend heisse, wässrige Lösung der Säure abkühlen, so tritt kaum eine Trübung ein; fügt man aber verdünnte Salzsäure hinzu, so entsteht alsbald ein weisser krystallinischer Niederschlag. Die Di-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphorsäure verhält sich demnach gegen Salzsäure wie die anderen beschriebenen Säuren von der Zusammensetzung $(RO)_2PO.OH$.

Tri-α-naphtylphosphat, $PO(OC_{10}H_7)_3$ (α),

entsteht in befriedigender Ausbeute beim Schütteln der alkalischen Lösung von α-Naphtol mit Phosphoroxychlorid und wird durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol rein erhalten. Es bildet dann glänzende Krystallnadeln, die bei 145° schmelzen und in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{21}PO_4$.

Procente: P 6.51.

Gef. » » 6.03.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der beschriebenen Phosphorsäurederivate mit einander, so findet man die Gesetzmässigkeit, dass die neutralen Ester niedriger schmelzen, als die entsprechenden disubstituirten Phosphorsäuren, und diese wieder niedriger, als ihre Amide. Zur besseren Vergleichung der Schmelzpunkte gebe ich die folgende Zusammenstellung:

		Schmp.
Triphenylphosphat,	$PO(OC_6H_5)_3$	48°
Diphenylphosphorsäure,	$(C_6H_5O)_2PO.OH$	61°
» -amid,	$(C_6H_5O)_2PO.NH_2$	148°
Tri-*p*-chlorphenylphosphat,	$PO(OC_6H_4Cl)_3$	99°
Di-*p*-chlorphenylphosphorsäure,	$(ClC_6H_4O)_2PO.OH$	126°
» -amid,	$(ClC_6H_4O)_2PO.NH_2$	153°
Tri-β-naphtylphosphat,	$PO(OC_{10}H_7)_3$	111°
Di-β-naphtylphosphorsäure,	$(C_{10}H_7O)_2PO.OH$	146°
» -amid,	$(C_{10}H_7O)_2PO.NH_2$	215°
Tri-*p*-kresylphosphat,	$PO(OC_7H_7)_3$	77°
Di-*p*-kresylphosphorsäure,	$(C_7H_7O)_2PO.OH$	?
» -amid,	$(C_7H_7O)_2PO.NH_2$	138°
Tri-(1)-chlor-(2)-naphtylphosphat,	$PO(OC_{10}H_6Cl)$	152°
Di-(1)-chlor-(2)-naphtylphosphorsäure,	$(ClC_{10}H_6O)_2PO.OH$	257°
» -amid,	$(ClC_{10}H_6O)_2PO.NH_2$	?

Hrn. Apotheker Fr. Guir, der verschiedene der beschriebenen Versuche für mich ausgeführt hat, danke ich für seine vorzügliche Unterstützung bestens.

Freiburg i/Br., Universitätslaboratorium von Prof. H. Kiliani.

Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 14, S. 1979, Z. 11 v. o. lies: hinter »löst« einzuschalten »nach **Zusatz von 0.5 pCt. Soda**«.

» 30, Heft 14, S. 1980, Z. 26 v. o. lies: »**Plautamour**« statt »Plautamon«.

» 30, Heft 14, S. 1980, Z. 5 v. u. lies: »**Aethylester**« statt »Methylester«.

» 30, Heft 14, S. 2057, Z. 5 v. o. lies: hinter Gleichung III. einzufügen

$$\text{IV. } C_2H_5.N<\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}}}>NH + 2\,H_2O = C_2H_4O + NH_2(HO) + N(C_2H_5)_2H.$$

» 30, Heft 14, S. 2077, Z. 3 v. o. lies:

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - x - \xi} = \varkappa \text{ statt } \frac{\xi(\xi + b + x)}{x - \xi - a} = \varkappa.$$

» 30, Heft 14, S. 2077, Z. 6 v. o. lies: »$\varkappa$« statt »K«.

» 30, Heft 14, S. 2077, Z. 12 v. u. lies:

$$\frac{dx}{dt} = k\varkappa \frac{(a - x)^2}{(b + x)} = K \frac{(a - x)^2}{(b + x)} \text{ statt } \frac{dx}{dt} = k\varkappa \frac{(a - x)^2}{\sigma + x} = K \frac{(a - x)^2}{\sigma + x}.$$

Jahrgang 30, Heft 14, S. 2078, Z. 6 v. o. lies: $\frac{d_4}{d_2}$ statt $\frac{d_2}{d_4}$.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.